



09-18-06

IFW

PTO/SB/21 (07-06)

Approved for use through 09/30/2006. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

TRANSMITTAL FORM (to be used for all correspondence after initial filing)	Application Number	10/713,554-Conf. #7972
	Filing Date	November 14, 2003
	First Named Inventor	Takashi Suzuki
	Art Unit	1746
	Examiner Name	M. M. Wills
Total Number of Pages in This Submission	Attorney Docket Number	3557G-000044/US

ENCLOSURES (Check all that apply)		
<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form <input type="checkbox"/> Fee Attached <input type="checkbox"/> Amendment/Reply <input type="checkbox"/> After Final <input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s) <input type="checkbox"/> Extension of Time Request <input type="checkbox"/> Express Abandonment Request <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement <input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s) <input type="checkbox"/> Reply to Missing Parts/Incomplete Application <input type="checkbox"/> Reply to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53	<input type="checkbox"/> Drawing(s) <input type="checkbox"/> Licensing-related Papers <input type="checkbox"/> Petition <input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application <input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation Change of Correspondence Address <input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer <input type="checkbox"/> Request for Refund <input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____ <input type="checkbox"/> Landscape Table on CD	<input type="checkbox"/> After Allowance Communication to TC <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences <input type="checkbox"/> Appeal Communication to TC (Appeal Notice, Brief, Reply Brief) <input type="checkbox"/> Proprietary Information <input type="checkbox"/> Status Letter <input checked="" type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below): Return Receipt Postcard
<div>Remarks</div>		

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT			
Firm Name	HARNESSE, DICKEY & PIERCE, P.L.C.		
Signature			
Printed name	Gregory A. Stobbs		
Date	September 15, 2006	Reg. No.	28,764

Express Mail Label No. EV 757 777 927 US (9/15/2006) Dated: September 15, 2006

EV 757 777 927 US

GAS/kk

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2001年 5月15日

出願番号
Application Number: 特願2001-145587

パリ条約による外国への出願
用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 1 - 1 4 5 5 8 7

願人
Applicant(s): F D K 株式会社

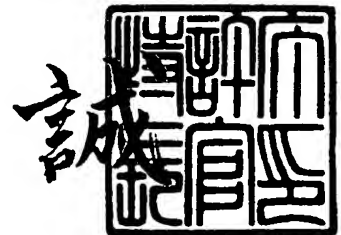
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2006年 4月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



出証番号 出証特2006-3030796

【書類名】 特許願

【整理番号】 FD010231

【提出日】 平成13年 5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその正極の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・ディー・ケイ株式会社内

【氏名】 鈴木 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・ディー・ケイ株式会社内

【氏名】 中西 正典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・ディー・ケイ株式会社内

【氏名】 原田 吉郎

【特許出願人】

【識別番号】 000237721

【氏名又は名称】 エフ・ディー・ケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071283

【弁理士】

【氏名又は名称】 一色 健輔

【選任した代理人】

【識別番号】 100084906

【弁理士】

【氏名又は名称】 原島 典孝

【選任した代理人】

【識別番号】 100094042

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 知

【選任した代理人】

【識別番号】 100098523

【弁理士】

【氏名又は名称】 黒川 恵

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011785

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその正極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極がホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理（炭素化又は黒鉛化）して得られた黒鉛材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の黒鉛材料が下記(a)及び(b)の要件を共に満足することを特徴とする非水電解質二次電池。

(a) 黒鉛結晶構造を有した炭素材料の(002)面の平均面間隔 $d(002)$ が3.365オングストローム以下。

(b) 波長5145オングストロームのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 1580cm^{-1} の付近にピーク P_A 、 1360cm^{-1} の付近にピーク P_B を有し、 P_A のピーク強度を I_A 、 P_B のピーク強度を I_B とした場合、下式(1)で定義された R 値が0.35以上となる。

$$R = I_B / I_A \text{ (式1)}$$

【請求項 3】 請求項 1 及び 2 記載の黒鉛材料のホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載された正極合剤の空隙率が0.2～0.6であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載された前記黒鉛材料が合成黒鉛材料または天然黒鉛材料からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】 黒鉛材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池の正極の製造方法において、黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料にホウ素又はホウ素化合物の微粉末を添加・混合し、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理して黒鉛化または炭素化してなることを特徴とする前記正極の製造方法。

【請求項 7】 前記ホウ素またはホウ素化合物の微粉末の平均粒子径が 2 0 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は正極として黒鉛材料を、負極としてリチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料を、電解質としてリチウム塩を備えた非水電解質二次電池及びその正極の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、各種の非水電解質二次電池は蓄電可能なエネルギー密度が高く様々な用途に利用されてきたが、所定の充放電サイクルに到達した時点で継続した使用が困難な又は不可能な状態に陥る欠点を有している。本発明者等は、この種の二次電池のサイクル寿命を向上させることを目的として、黒鉛化された炭素材料から成る正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料から成る負極とを備えた非水電解質二次電池に着目し、鋭意研究を重ねた。

【0 0 0 3】

このように黒鉛化された炭素材料から成る正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属から成る負極とを備えた非水電解質二次電池は、古くから知られている。また当該電池の負極としてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を適用し、サイクル特性を向上させる試みも為されてきた(例えば特開昭61-7567、特開平2-82466)。リチウム金属は充放電サイクルによって溶解・析出を繰り返し、デンドライトの生成及び不動態化が生じる結果、サイクル寿命が短いからである。

【0 0 0 4】

以上のような構成の非水電解質二次電池は、通常放電状態で電池が組み立てられ、充電を行わなければ放電可能な状態にはならない。以下負極として、リチウムの可逆的な吸蔵・放出が可能な黒鉛材料が使用された場合を例に取り、その充放電反応を説明する。

【 0 0 0 5 】

先ず第一サイクル目の充電を行うと、電解質中のアニオンは正極(黒鉛材料)に、カチオン(リチウムイオン)は負極に吸蔵(インターカレーション)され、正極ではアクセプタ型黒鉛層間化合物が、負極ではドナー型黒鉛層間化合物が各々形成される。その後放電を行うと両極に吸蔵されたカチオン及びアニオンは放出(デインターカレーション)され、電池電圧は低下する。その充放電反応は下式のよ

うに表現することができる。

正極：(放電) $C_x + A^- = C_xA + e$ (充電)

負極：(放電) $C_y + Li^+ + e = LiC_y$ (充電)

従ってこの種の二次電池における正極は、充放電に伴ってアニオンの黒鉛層間化合物が可逆的に形成される反応を利用したものである。

【 0 0 0 6 】

このような正極材料としては、黒鉛化炭素繊維(特開昭61-10882)、膨張化黒鉛シート(特開昭63-194319)、黒鉛化炭素繊維の織布(特開平4-366554)、プラスチック補強黒鉛、天然黒鉛粉末、熱分解黒鉛、黒鉛化された気相成長炭素繊維及びPAN系炭素繊維等が検討されてきた。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この種の電池は充放電サイクルを繰り返す毎に放電容量が劣化するという欠点があった。この原因は、主に正極材料の劣化に起因している。即ち充放電サイクルに伴って、分子サイズの比較的大きなアニオンが黒鉛材料に繰り返し吸蔵・放出されることにより黒鉛結晶が崩壊し、粒子に亀裂が生じる結果、その一部が充放電不可能な形態に変化するからである。特に充電容量をある一定値(約24mAh/g)以上にして充放電サイクルを行わせた場合、サイクル劣化の進行が速まり、電極自体の形態保持も困難になる。

【 0 0 0 8 】

一方充電容量を、黒鉛材料の単位重量当たり36C/g(=10mAh/g)と低く制限して充放電を行わせることで、黒鉛化された気相成長炭素繊維は400サイクル以上の寿命が確認されている。

【0009】

なお、本明細書中において「黒鉛化」とは、無定形炭素から黒鉛への熱エネルギーによる固相遷移を指し、具体的には黒鉛化後の結晶化度に関係なく、2500K以上の温度で熱処理することを意味する。また「炭素材料」とは、炭素原子を主成分として含む固体物質を指すこととし、その配列の規則性までは指定しないこととする。同様に「黒鉛材料」は炭素原子を主成分として含み、当該炭素原子が三次元的な規則性を伴って配列した結晶構造を有する固体物質を意味することとし、前記黒鉛化を行った材料であるか否かは関係無いこととする。また黒鉛材料は炭素材料の一部に含まれることにする。

【0010】

本発明は以上の問題に鑑みて為されたものであり、その目的は容量が大きく且つサイクル特性に極めて優れた非水電解質二次電池及びその正極の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記問題を解決するために本出願の第一の発明は、黒鉛材料から成る正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料から成る負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極はホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理（炭素化又は黒鉛化）して得られた黒鉛材料であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0012】

通常、合成黒鉛材料は、石油ピッチ、コールタールピッチ、縮合多環炭化水素化合物、有機高分子化合物等の有機材料を窒素またはアルゴンガスあるいはヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気中、300～700℃で炭素化した後、さらに2500℃以上、望ましくは3000℃以上で熱処理（黒鉛化）することで生成される。また天然に産出する黒鉛材料も、前記合成黒鉛に匹敵するか、それ以上に発達した結晶構造を備えている場合が多い。以上のような高度に黒鉛化された合成黒鉛材料、若しくは天然黒鉛材料は、結晶子サイズが大きく且つ隣接六角網平面間の格子歪が少ないため、結晶子内部に存在する格子欠陥の量は僅かである。

【0013】

しかしこのような黒鉛材料にアニオンが電気化学的に吸蔵されると黒鉛結晶が崩壊し、充放電サイクルの進行と共に可逆的な吸蔵・放出可能容量が減少する。黒鉛結晶を構成する六角網平面は弱いファン・デル・ワールスの力のみにより積み重なっているため、六角網平面間の距離よりも分子サイズの大きなアニオンがインターカレーションすると簡単にへき開してしまうからである。一方、初期サイクルのみではあるが、アニオンの吸蔵・放出可能容量は結晶化度が高いほど大きく、放電カーブの安定性にも優れることが一般的に知られている。

【0014】

そこで本発明者等は、黒鉛材料の結晶化度を高度に発達させ、且つその一部に欠陥を導入することで結晶構造の安定性を高めることにより、大きな吸蔵・放出可能容量を保ったままサイクル特性を大幅に改善できることを見出し、本出願の第一の発明を完成するに至った。本発明において、黒鉛材料の結晶化度を高度に発達させ、且つその一部に欠陥を導入する手段としては、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理(黒鉛化または炭素化)することである。

【0015】

ホウ素化合物を含有する黒鉛材料の代表的な製造方法としては、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体にホウ素又はホウ素化合物粉末を添加・混合し、熱処理(炭素化又は黒鉛化)することで得られる。

【0016】

易黒鉛化性炭素材料の出発原料としては、コールタールピッチ又は石油ピッチ等の各種ピッチ類が代表的である。これらのピッチは、コールタール又は原油等の原料を蒸留、抽出、熱分解、乾留等の精製若しくは改質工程を経て得られる。またナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、アセナフチレン等の芳香族化合物を原料とした縮合多環多核芳香族(COPNA樹脂)及びポリ塩化ビニル樹脂等の有機高分子化合物も使用可能である。これらの出発原料は、熱処理段階の途中約350℃付近で液相状態を経由するため、重縮合した多環炭化水素化合物の生成及びその三次元的な積層化が容易に進行し、異方性領域が形成され、炭素前駆体を生成する。当該前駆体は、その後の熱処理で容易に黒鉛材料

を与え得る状態となる。以上の有機材料を出発原料として窒素またはアルゴンガスあるいはヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気中、300～700℃で炭素化した後、最高到達温度900～1500℃程度の条件で焼成し、易黒鉛化性炭素を生成させる。

【0017】

また得られた炭素材料として、メソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチコークス又は石油コークス、若しくはニードルコークス等易黒鉛化性の炭素材料である。

【0018】

ホウ素又はホウ素化合物を添加する時期(段階)は、前記出発原料に添加しても良いし、炭素前駆体又は生成した炭素材料に添加しても特に問題は無い。何れの場合も、混合する際の分散性を高めるために、予め平均粒子径で200(μm)以下、好ましくは50(μm)以下程度に粉碎しておくことが望ましい。ホウ素又はホウ素化合物の例としては、ホウ素金属単体の他にホウ素原子を含んだ化合物であれば何れも適用可能である。例示するのであれば、ホウ化コバルト、ホウ化ハフニウム、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物セラミックス、 B_4C 、 B_6C 等の炭化ホウ素、 B_2O_3 、 B_4O_5 等の酸化ホウ素、オルトホウ酸又はメタホウ酸及びこれらの塩等である。

【0019】

このようにして得られたホウ素又はホウ素化合物が混合された炭素材料を、前述の不活性ガス雰囲気中で1400℃以上、好ましくは2000℃以上の熱処理温度で炭素化又は黒鉛化することにより、ホウ素又はホウ素化合物を含んだ黒鉛材料が得られる。

【0020】

前記方法に加え、黒鉛材料に前述のホウ素又はホウ素化合物を添加し、その後不活性ガス雰囲気中で2400℃以上、好ましくは3000℃程度の温度で熱処理を行っても良い。黒鉛材料の例としては、2400℃以上の熱処理温度で黒鉛化されたメソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチコークス又は石油コークス等の多結晶黒鉛材料や各種合成黒鉛材料及び各種天然黒鉛材料である。

【0021】

天然黒鉛は、中国、マダカスカル、ブラジル、スリランカ等で産出される。鉍石の状態では黒鉛以外の不純物が多く含まれているため、ホウ素又はホウ素化合物と共に混合し2400℃以上で熱処理を行ったとしても黒鉛中へのホウ素の拡散が進行し難く、均質にホウ素が含有された黒鉛材料が得られ難い。このためこれら不純物を予め除去しておく必要がある。例えばフッ化水素、塩化水素、硫酸及び硝酸またはこれらの混酸等の酸性水溶液、または苛性ソーダ等のアルカリ性水溶液または有機系溶媒中でこれらの不純物を溶解させることにより除去することが可能である。またフッ素、塩素ガス等のハロゲンガス気流中で500℃以上の熱処理を行うことによっても不純物を除去し、黒鉛材料を高純度化することが可能である。

【0022】

本出願の第二の発明は、黒鉛材料への欠陥の導入に伴う結晶構造の歪み、及びその結晶化度を特定することにより、第一の発明で特定した黒鉛材料を具体的に規定している。

【0023】

即ち第二の発明は、第一の発明で特定した正極(黒鉛材料)が、下記(a)及び(b)の要件を共に満足することを特徴とする非水電解質二次電池である。

(a) 黒鉛結晶構造を有した炭素材料の(002)面の平均面間隔 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下。

(b) 波長5145(オングストローム)のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 1580cm^{-1} の付近にピーク P_A 、 1360cm^{-1} の付近にピーク P_B を有し、 P_A のピーク強度を I_A 、 P_B のピーク強度を I_B とした場合、下式(1)で定義されたR値が0.35以上となる。

$$R = I_B / I_A \text{ (式1)}$$

【0024】

一般的にラマン散乱の振動スペクトルから得られる情報は、分子の構造、原子の配列等である。例えば、ほぼ完全な単結晶と考えられる天然黒鉛は 1580cm^{-1} 付近に一本のラマンバンドを示すが、多結晶から成る人造黒鉛や、未組織炭素から

成る活性炭とかガラス状炭素では 1580cm^{-1} 付近のバンドに相当するものの他に、 1360cm^{-1} 付近にも一本のラマンバンドが現れる。 1580cm^{-1} 付近に生じるバンドの強度に対する 1360cm^{-1} 付近に出現するバンドの相対強度比は、一般に試料中の未組織炭素の増大とともに増加し、黒鉛結晶子の増大とともに小さくなる。従って本出願の第二の発明で規定したR値(前記相対強度比)は、しばしば黒鉛化度を示すパラメータとして用いられている。

【0 0 2 5】

例えば前記R値は、X線回折から得られるa軸方向の結晶子の大きさLaと密接な関係が有り、各種の炭素材料から得られた $1/La$ (Laの逆数)をR値に対してプロットすると直線関係が認められ(F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys., 53, 1126(1970))、 $La(\text{オングストローム}) \div 44/R$ の実験式が帰納的に得られるとの報告もある。

【0 0 2 6】

一方本出願に記載された炭素材料の(002)面の面間隔 $d(002)$ は、粉末X線回折法によって測定することができる(日本学術振興会第117委員会, 炭素, 25, 36(1963))。 $d(002)$ は、一般的に熱処理温度が高くなるほど減少し、最終的には理想黒鉛結晶の同面間隔である $3.354(\text{オングストローム})$ に漸近するが、この値以下になることは無い。例えば黒鉛材料は、炭素原子から成る六角網平面が三次元的な規則性を伴って積み重なる結晶構造を有しているが、秩序ある黒鉛的な積み重なる部分と無秩序な積み重なる部分とが混在した状態であると考えられることも可能である。無秩序な積み重なる部分が全体に占める割合を p とすると、 $d(002) = 3.440 - 0.086 \times (1-p^2)$ の関係式が成立すると報告されており(P. E. Franklin, Acta Cryst. 4, 235(1951))、 $d(002)$ も黒鉛化度を示すパラメータとして、しばしば用いられてきた。

【0 0 2 7】

以上のように本発明の黒鉛材料を規定する発明特定事項のR値及び $d(002)$ は共に黒鉛化度を示すパラメータである。例えば $d(002)$ が $3.365(\text{オングストローム})$ 以下となるように黒鉛化された合成黒鉛材料、若しくは $d(002)$ が $3.365(\text{オングストローム})$ 以下であるような高度に結晶が発達した天然黒鉛材料は、結晶子サイズ

が大きく且つ隣接六角網平面間の格子歪が少ないため、結晶子内部に存在する格子欠陥の量は僅かである。従って上記に示したような黒鉛材料のラマンバンドを測定すると、R値は通常0.25以下となる。

【0028】

これに対して本出願の第二の発明で規定した黒鉛材料は、 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下であってR値が0.35以上であり、通常の合成黒鉛材料又は天然黒鉛材料の性質とは全く異なる。前述のように、黒鉛材料の結晶化度を高度に発達させ、且つその一部に欠陥が導されているからである。導入された欠陥の量は、ラマンスペクトルから算出されるR値で把握することが可能である。

【0029】

各種の炭素材料に観測される 1360cm^{-1} のラマンバンドは、黒鉛の結晶構造の不完全性、即ち結晶格子の欠陥と密接な関係にある。このバンドは六方格子から成る黒鉛結晶には存在しない振動モードに起因したもので、結晶中に存在する構造欠陥によってラマン活性になったものである。構造欠陥によって六方格子の対称性が低下するか、あるいは失われるからである。従ってR値は炭素の構造に含まれる欠陥量を反映すると言える。

【0030】

ここでR値が0.35を下回る場合は、黒鉛材料に導入された欠陥の量が少な過ぎるため、充放電を繰り返すと前述のように放電容量が劣化するため好ましくない。また前述のように $d(002)$ が3.365(オングストローム)より大きな場合には、充放電容量が小さくなるため好ましくない。

【0031】

従って本出願の第二の発明では、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料のなかでも、 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下であることと、R値が0.35以上であることを同時に満たす黒鉛材料を特定し、当該黒鉛材料が正極として使用された非水電解質二次電池とした。

【0032】

なおホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理することで、黒鉛結晶に欠陥が導入されたことを肯定的に推認することが可能な現象は、本出願に係

る第二の発明で特定した事項の他にも認められる。

【0033】

例えば、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を、 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下となるように熱処理することで得られたブロック状の黒鉛は、平均粒子径が $30(\mu\text{m})$ 以下に粉砕された場合であっても、X線広角回折法によって測定される黒鉛結晶が六方晶のみに帰属され、菱面体晶に帰属される回折線が実質的に存在しない場合が多いのである。

【0034】

なおホウ素化合物を含んだ黒鉛ブロックは、石油コークス又はピッチコークス等の易黒鉛化炭素材料にバインダーピッチ等を加えて、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で混練・粉砕したあと、ホウ素又はホウ素化合物を加えて更に混練し、ブロック状に成形したものを不活性ガス雰囲気下 2300°C 以上、好ましくは 3000°C 以上に熱処理することで得られる。

【0035】

以上のようにして得られた黒鉛材料においても、本発明の効果が十分に得られる。

【0036】

黒鉛には六方晶系(ABAB・・・積層周期)に属する結晶の他に菱面体晶系(ABCABC・・・積層周期)に属する形態がある。六方晶系黒鉛の六角網平面の積み重なりは、第1層に対して第2層は $(2/3, 1/3)$ だけ平行移動し、第3層はちょうど第1層に重なっている。即ち2層ごとに繰り返すABAB・・・の構造を持つ。一方菱面体晶系の黒鉛は、第1層に対して第2層が $(2/3, 1/3)$ だけずれ、第3層はさらに $(1/3, 2/3)$ だけずれて第4層は第1層に重なっている。即ち3層ごとに繰り返すABCABC・・・の構造を持つ(炭素材料入門、炭素材料学会編)。

【0037】

菱面体晶系黒鉛は、高度に結晶が発達した人造黒鉛、あるいは黒鉛化度の極めて高い天然黒鉛などのような結晶子の平面方向(a軸)及び垂直積層(c軸)方向の格子歪みが極めて小さい六方晶系の黒鉛材料を粉砕することによって、その一部に導入される結晶の形態である。

【 0 0 3 8 】

粉碎初期段階では黒鉛層面間の非常に弱い結合を反映して、層面に沿ってせん断変形が生じ、菱面体構造が出現する。層面内の炭素－炭素結合は非常に強く、この結合を多数破壊して欠陥が多量に導入されるのではなく、粉碎によって与えられた力学的なエネルギーを蓄える一環として、平面性の高い六角網平面が一部ずれることで菱面体構造が導入される。

【 0 0 3 9 】

このような菱面体晶構造及び六方晶構造の存在割合はX線広角回折法によって得られる回折ピークの強度比を検討することで検証可能である。管球に銅を用いたガイガーフレックス型粉末X線回折装置で測定する場合には、回折角($2\theta/\theta$)が $40\sim 50^\circ$ 付近を走査すればよい(以下単に回折角と表現された場合は、管球に銅を用いたガイガーフレックス型粉末X線広角回折装置で測定した場合を表現したものとする)。

【 0 0 4 0 】

結晶化度の高い黒鉛を粉碎した試料の場合、通常このスペクトル帯域では4本の回折線を観察することができる。各々の回折線は 42.3° 付近及び 44.4° 付近に六方晶系の(100)面及び(101)面が、 43.3° 付近及び 46.0° 付近に菱面体晶系の(101)面及び(012)面が出現する。なお菱面体晶系の面指数は、六方晶系と類似の単位格子をとった場合の指数付けで表現されている。粉碎前の黒鉛ブロックの結晶化度が低い場合には、粉碎の程度を大きくしたとしても菱面体晶系に帰属されるピークを確認することはできない。元々積層構造の発達が十分でないために、六角網平面には多数の欠陥が存在し、その平面性が低いからである。このため粉碎エネルギーが与えられても平面全体がずれ難く、菱面体晶が導入され難い。

【 0 0 4 1 】

d(002)が3.365(オングストローム)以下となるように黒鉛化された合成黒鉛材料、若しくはd(002)が3.365(オングストローム)以下であるような高度に結晶が発達した天然黒鉛材料は、平均粒子径として約 $30(\mu\text{m})$ 以下に粉碎されると通常は菱面体構造が導入される。このような黒鉛材料にアニオンが電気化学的に吸蔵されると、前述のように黒鉛結晶が崩壊し、充放電サイクルの進行と共に可逆的な

吸蔵・放出可能容量が減少する。

【0042】

しかしホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理（炭素化又は黒鉛化）して得られた黒鉛材料は、ホウ素が黒鉛結晶を構成する炭素原子と置換した状態で、若しくは積層した黒鉛層面間に侵入した状態で黒鉛化後の炭素材料中に残存し、黒鉛結晶に欠陥を導入することが可能となる。従ってホウ素化合物を含有する黒鉛材料は、 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下であっても、この欠陥に起因して黒鉛結晶を構成する六角網平面の平面性が低下し、粉碎エネルギーが与えられても該平面のズレが生ずることは無く、その結果菱面体構造が導入され難いのである。このような黒鉛材料を正極として用いた場合には、充放電サイクルを繰り返しても容量の劣化が極めて小さい。

【0043】

本出願の第三の発明は、欠陥が導入された黒鉛材料の成分組成を具体的に規定しており、第一及び第二の発明で示された正極が、ホウ素又はホウ素化合物を含有する黒鉛材料であって、ホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴としている。ここで「ホウ素又ホウ素化合物」と表現したのは、黒鉛材料の結晶内部に位置するホウ素の存在状態が明確でないからである。前述のように、ホウ素が黒鉛結晶を構成する炭素原子と置換した状態で、若しくは積層した黒鉛層面間に侵入した状態で存在する場合は、炭素原子とホウ素との間には何らかの相互作用が介在した化合物の状態で存在すると考えられるが、ホウ素が単体で存在する可能性も否定できない。

【0044】

本出願の第一及び第二の発明で特定された黒鉛材料は、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料が熱処理して得られたことを特徴としているが、前述のように、このようにして得られた黒鉛材料は結晶構造の内部にホウ素又はホウ素化合物が残存する。第三の発明は、このようなホウ素又はホウ素化合物のホウ素としての残存量を具体的に規定することにより、本発明で表現した黒鉛材料を更に明確化している。

【0045】

炭素材料又は黒鉛材料にホウ素又はホウ素化合物を添加する量は、熱処理後の黒鉛材料に残存するホウ素化合物の、ホウ素としての含有率が0.05～11重量%の範囲内となるように、炭素出発原料、炭素前駆体、炭素化又は黒鉛化前の各段階、あるいは炭素材料又は黒鉛材料の種類(特性)に応じて、ホウ素又はホウ素化合物の添加量を適宜設定しなければならない。熱処理後の残存量が0.05%重量未満では、ホウ素によって導入される欠陥の量が少な過ぎて、充放電を繰り返すとサイクル毎に容量が低下するため本発明の効果が十分に得られず好ましくない。また11重量%を上回る場合には、黒鉛材料中に多量の炭化ホウ素(B_4C)が生成・混在し、しかもこれらが充放電反応に関与しないため好ましくない。

【0046】

このようにして得られた正極は、導電剤及び結着剤と共に混練・成形し、正極合剤として電池内に組み込まれる。なお本発明に係る正極材料は元々導電性が高く導電剤等は不要と考えられるが、電池の用途を考慮し、必要に応じて使用しても構わない。

【0047】

一般的にリチウム塩が溶解された非水電解質二次電池の導電剤としては、主として各種黒鉛材料及びカーボンブラックが汎用されてきた。本発明に係る非水電解質二次電池の場合は黒鉛材料が正極として機能するため、導電剤として適用するのは好ましくない。従って導電性カーボンブラック類を使用する方が好ましい。

【0048】

ここで用いられるカーボンブラックはチャンネルブラック、オイルファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の何れも使用可能である。ただしアセチレンブラック以外のカーボンブラックは石油ピッチまたはコールタールピッチの一部を原料として用いているため、硫黄化合物または窒素化合物等の不純物が多く混入する場合があるので特にこれらの不純物を除去してから使用の方が好ましい。一方アセチレンブラックはアセチレンのみが原料として用いられ、連続熱分解法によって生成されるため不純物が混入し難く、著しく粒子の鎖状構造が発達して液体の保持力

に優れ、電気抵抗が低いため、この種の導電剤として特に好ましい。

【0 0 4 9】

これら導電剤と本発明に係る黒鉛材料の混合比率は、電池の用途に応じて適宜設定して構わない。完成電池への要求事項として、特に急速充電特性や重負荷放電特性の向上が挙げられた場合には、本発明に係る黒鉛材料と共に、導電性を付与する作用が十分に得られる範囲内で導電剤を混合し、正極合剤を構成する方が好ましい。ただし導電剤を必要以上に多く含んだ場合には、その分だけ正極材料(本発明に係る黒鉛材料)の充填量が減少し、容量(体積エネルギー密度)が低下するため好ましくない。

【0 0 5 0】

また結着剤としては、電解液に対して溶解しないこと、耐溶剤性に優れることからポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素系樹脂、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸ソーダ等の有機高分子化合物が適当である。

【0 0 5 1】

以上のように正極合剤は、本発明に係るホウ素化合物を含有した黒鉛材料の他に、結着剤及び必要に応じて導電剤等を用いて構成され、混合・成形した後に電池内に組み込まれる。ただし成形時の圧力は、当然のことながら正極合剤の空隙率を決定する。

【0 0 5 2】

本発明者等が正極合剤の空隙率と充放電特性の関係を検討した結果、本発明に係る黒鉛材料の充放電特性は、合剤の空隙率に強く影響されることが判明した。そこで本出願の第四の発明は、成形後の(電池に組み込まれた状態での)正極合剤の空隙率が、0.2~0.65であることを特定した。ここで正極合剤の空隙率は、 n 番目の構成要素の配合比率(重量%)を $c(n)$ 、及びその真密度(g/cm^3)を $d(n)$ とすれば以下のようにして算出される。

【0 0 5 3】

【数 1】

$$(\text{空隙率}) = 1 - \sum_{n=1}^i (1/d(n) * c(n)/100) * (\text{見掛け電極密度})$$

【0054】

例えば正極合剤の見掛け密度が d (g/cm³) で、構成要素とその配合割合及び各々の真密度が下表 1 で示される場合、正極部の空隙率算出式は下式のようになる。

【0055】

【表 1】

表 1

構成要素	配合比率(重量%)	真密度 (g/cm ³)
a	c 1	d 1
b	c 2	d 2
c	c 3	d 3
d	c 4	d 4

【0056】

$$(\text{空隙率}) = 1 - ((1/d1) * c1/100 + (1/d2) * c2/100 + (1/d3) * c3/100 + (1/d4) * c4/100) * d$$

【0057】

ここで見掛け密度とは、正極合剤の見かけの密度であり、1 cm²当たりの正極合剤の重量 w (g) 及びその見掛けの厚み t (cm) から下式のように算出される。

$$(\text{正極部の見かけの密度}) = w / t$$

本発明に係る正極合剤の空隙率は以上の操作により算出される値であるが、その範囲は0.2～0.65に限定される。0.2を下回る場合には、サイクル特性の劣化が大きくなり好ましくない。また0.65を上回る場合には、サイクル特性に何ら問題は生じないものの、その分だけ正極材料(本発明に係る黒鉛材料)の充填量が減少し、容量(体積エネルギー密度)が低下するため好ましくない。

【0058】

一方負極はリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出が可能な材料であれば何れも使用可能である。例えばリチウム金属、リチウムアルミニウム合金、黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)、チタン酸リチウム($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$)、一酸化珪素(SiO)、一酸化錫(SnO)、リチウム・リン・ホウ素の複合酸化物(例えば $\text{LiP}_{0.4}\text{B}_{0.6}\text{O}_{2.9}$)等である。特に黒鉛材料を負極に用いた場合は、リチウムの吸蔵・放出を行う電位が卑で平坦性に優れ、且つ容量が大きいため、本発明を適用した場合には大きな効果を発揮する。黒鉛材料の例としては適度な粉碎処理を施された各種の天然黒鉛、合成黒鉛、膨張黒鉛、黒鉛化処理されたメソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、石油コークス、ピッチコークス及びニードルコークス又はこれらの混合物等である。負極も以上に例示列举したような材料と結着剤及び必要に応じて前記導電剤等を混合・成形して負極合剤を構成し、電池内に組み込まれる。この場合、結着剤及び導電剤は正極合剤を作製する際に例示したような材料をそのまま使用できる。

【0059】

以上のように構成された正極部及び負極部とを、リチウム塩が溶解された非水電解質を介した状態で密閉容器内に配置することにより、本発明が適用された非水電解質二次電池が完成する。

【0060】

非水電解質としては、有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液、リチウムイオン導電性の固体物質にリチウム塩を溶解させた固体電解質等を挙げることが出来る。

【0061】

非水電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解して調整されるが、これら有機溶媒とリチウム塩もこの種の電池に用いられるものであれば何れも使用可能である。例示するならば、有機溶媒としては炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)、炭酸ブチレン(BC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、炭酸ビニレン(VC)、アセトニトリル(AN)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチル

カーボネート (EMC) 及びこれらの誘導体、若しくはそれらの混合溶媒等である。リチウム塩も、この種の電池に使用されるものであれば何れも適用可能であるが、例示するのであれば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、六フッ化砒酸リチウム (LiAsF_6)、六フッ化アンチモン酸リチウム (LiSbF_6)、等である。

【0062】

ただしアニオン種の異なる種々のリチウム塩を使用し、黒鉛材料に同じ電気量だけ充電(アニオンのインターカレーション)した場合、充電後の開路電圧はアニオンの種類に依存して変化するため注意を要する。例えば電解質として LiBr 又は LiI を使用した場合の炭素材料の正極特性も以前から検討されている(特開昭61-10882、特開昭62-103991)が、充電容量が同じであれば、第一サイクルの充電終了後の開路電圧は、他の塩(例えば LiPF_6 、 LiBF_4 及び LiClO_4 等)を用いた場合より約 1.0V 程度低下するとの報告もある(高田怡行, 三宅義造, 電気化学, 43, 329 (1975))。本発明に係る黒鉛材料についても試験を行ったところ、同様な結果が認められた。また LiAsF_6 や LiSbF_6 は毒性が高く、電池の商品化を考慮すれば実用的であるとは言えない。以上の観点から本発明に係る黒鉛材料の特徴を最大に生かし得る実用的なりチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 及び LiCF_3SO_3 が挙げられる。これら塩の有機溶媒への溶解量は、従来の非水電解質二次電池の場合と同様に 0.5mol/L ~ 2.5mol/L の範囲で適宜設定して構わないが、好ましくは 0.8mol/L ~ 2.4mol/L、更に好ましくは 1.0mol/L ~ 2.3mol/L である。

【0063】

【発明の実施の形態】

——黒鉛材料の作製——

黒鉛 A

イソビオラントロンと 9,10-ジハイドロアントラセンをモル比で 1:1 となるように混合し、この混合物にパラトルエンスルホン酸を重量比で 15:1 となるように添加して十分に攪拌した。その後攪拌を続けながら 150℃ まで加熱し、この状態を 5 時間保持した後、炭酸水素アンモニウム溶液を加えて中和し、放冷した。このよ

うにして得られた縮合性多環多核芳香族を、黒鉛坩堝に投入し、電気炉に設置した。窒素雰囲気下において、昇温速度70℃/時間で350℃まで昇温し、15時間保持した後、昇温速度70℃/時間で700℃まで昇温し、1時間保持して、窒素気流を保持したまま室温まで放冷した。得られた炭素前駆体を一旦スタンプミルで粗粉碎したあと、振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ(目開き38(μ m))の篩を通過した粉体を採取した。この粉体と#330メッシュ(目開き45(μ m))の篩を通過した炭化ホウ素粉末(B₄C)をホウ素換算量の割合として0～27重量%となるように各々混合し、黒鉛坩堝に投入した。坩堝を電気炉内に設置し、窒素雰囲気下、毎分10℃の速度で昇温し、最高到達温度1200～2900℃で1時間熱処理し、炭素化または黒鉛化を行った。なお炭化ホウ素粉末(B₄C)を混合しないで、同様に炭素化及び黒鉛化を行った炭素材料も作製した。以上のようにして得られた黒鉛材料の熱処理温度、添加ホウ素量及び熱処理後の残存ホウ素濃度を表2に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

表2 作製した黒鉛材料の物性値及びテストセルの充放電特性

テストセル サンプル		黒鉛種	黒鉛化温度 (°C)	添加剤素源	添加剤素の割合 (ホウ素として換算) (重量%)		d(002) (Å)	R値	黒鉛化後の残存ホウ素量 (重量%)	電解液	充電電圧 (V)	放電容量		劣化率 (%)
No.	No.				1サイクル目 (mAh/g)	10サイクル目 (mAh/g)								
1	1	A	2900	---	---	---	3.370	0.24	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	17.8	8.6	48.3
2	2	A	2900	B ₄ C	0.02	0.02	3.363	0.35	0.02	2M LiClO ₄ /PC	4.90	24.1	22.5	83.4
3	3	A	2900	B ₄ C	0.08	0.08	3.357	0.55	0.05	2M LiClO ₄ /PC	4.90	27.8	28.3	101.8
4	4	A	2900	B ₄ C	2	2	3.351	0.68	1.07	2M LiClO ₄ /PC	4.90	31.4	32.1	102.2
5	5	A	2900	B ₄ C	5	5	3.349	0.76	3.28	2M LiClO ₄ /PC	4.90	32.2	33.2	103.1
6	6	A	2900	B ₄ C	10	10	3.350	0.81	4.74	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.5	34.7	103.6
7	7	A	2900	B ₄ C	15	15	3.351	0.84	7.63	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.2	34.1	102.7
8	8	A	2900	B ₄ C	20	20	3.352	0.81	10.98	2M LiClO ₄ /PC	4.90	30.5	31.6	103.6
9	9	A	2900	B ₄ C	27	27	3.354	0.83	12.60	2M LiClO ₄ /PC	4.90	23.4	22.9	97.9
10	10	A	1200	B ₄ C	1	1	3.371	0.94	0.91	2M LiClO ₄ /PC	4.90	23.8	22.8	96.6
11	11	A	1500	B ₄ C	1	1	3.365	0.89	0.88	2M LiClO ₄ /PC	4.90	27.5	28.2	102.5
12	12	A	2300	---	---	---	3.421	0.60	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	7.2	2.6	38.1
13	13	A	2600	---	---	---	3.379	0.44	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	9.1	3.7	40.7
14	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	19.4	3.2	16.5
15	15	B	2800	B ₂ O ₃	5	5	3.353	0.64	1.58	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.6	37.4	111.3
16	5	A	2900	B ₄ C	5	5	3.353	0.69	3.28	2M LiPF ₆ /PC	5.05	39.7	48.0	120.9
17	5	A	2900	B ₄ C	5	5	3.353	0.69	3.28	2M LiPF ₆ /PC	5.05	27.3	27.8	101.8
18	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiPF ₆ /PC	4.80	21.6	14.7	68.1
19	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiBF ₄ /PC	4.80	22.9	19.2	83.8
20	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiClO ₄ /PC	5.00	27.8	1.2	4.3
21	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiPF ₆ /PC	5.00	23.9	0.9	3.8
22	14	B	---	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiBF ₄ /PC	5.00	35.4	7.7	21.8

【0065】

黒鉛B

Timcal Japanより購入した合成黒鉛粉末(SFG-6グレード)に、#391メッシュ(目開き $38(\mu\text{m})$)の篩を通過させた酸化ホウ素(B_2O_3)粉末を、ホウ素換算量の割合として5重量%となるように混合し、黒鉛坩堝に投入した。坩堝を電気炉内に設置し、窒素雰囲気下、毎分 10°C の速度で昇温し、最高到達温度 2800°C で一時間保持した。なおSFG-6粉末は、そのままの状態でも検討を行った。以上のようにして得られた黒鉛材料の熱処理温度、添加ホウ素量及び熱処理後の残存ホウ素濃度を表2に示す。

【0066】

——黒鉛材料の物性値の測定——

管球に銅を用いたX線広角回折装置を用いて、黒鉛材料の(002)面の面間隔 $d(002)$ を測定した。測定方法及び測定データからの算出手法は日本学術振興会117委員会が規定した方法(日本学術振興会第117委員会, 炭素, 36, 25(1963))に準拠した。試料に対して約15重量%の高純度シリコン粉末を内部標準物質として加え、十分に混合して試料セルにつめ、グラファイトモノクロメータで単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメータ法によって回折X線を測定する。X線広角回折の測定装置はガイガーフレックス型である。検討を行った黒鉛材料の $d(002)$ を表2中に示す。

【0067】

また波長 $5145(\text{nm})$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析を行い、 $1560\text{cm}^{-1}\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の範囲に出現するピーク P_A 及び $1340\text{cm}^{-1}\sim 1380\text{cm}^{-1}$ の範囲に出現するピーク P_B のピーク強度 I_A 及び I_B を測定し、 $R = I_\text{B} / I_\text{A}$ で定義されるR値を算出した。検討を行った黒鉛材料のR値を表2中に示す。

【0068】

ホウ素化合物を含んだ黒鉛材料の残留ホウ素分は、JIS R7223に規定された高純度黒鉛素材の化学分析方法に準拠して求めた。検討を行った黒鉛材料の残存ホウ素濃度を表2中に示す。

【0069】

——黒鉛材料のテストセルによる試験——

黒鉛材料、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性ディスパーション(三井デ

ユポンプルオロケミカル30J)及びCMC(カルボキシメチルセルロース)(第一製薬(株)セロゲン4H)の2wt%水溶液を、重量比で96:3:1となるように混合し、蒸留水を加えてスラリーを得た。なお30J及びCMCは固形分の割合である。得られたスラリーを、単位面積当たりの黒鉛材料の量が $7.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、ドクターブレード法でアルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$)の片面に塗布し、 60°C で20分間乾燥してシートを作成した。その後ダイセットに当該シートを挟み込み、正極合剤の空隙率が0.50となるようにプレス機でシート全体を圧縮・成形した。得られたシート電極を打ち抜きプレスで $\phi 9\text{mm}$ に打ち抜き、テストセルの作用極とした。なお正極合剤を構成する黒鉛材料及び結着剤の真密度は、マルチピクノメータ(湯浅アイオニクス社製)を用いて、ヘリウムガスによるガス置換法により測定し、空隙率を算出する際に適用した。

【0070】

図1にテストセルの断面図を示す。テストセルは作用極及び対極がバネで加圧された3電極式であり、作用極には $\phi 9\text{mm}$ に打ち抜いたシート電極を、対極及び参照極にはリチウム金属を使用した。シート電極は 120°C で、シーロンフィルムは 45°C で、その他の樹脂部品及び金属部品は 60°C で10時間以上の減圧乾燥を行い、露点 -40°C 以下のドライエアー雰囲気下でテストセルを組み立てた。セパレータは、厚さ $50(\mu\text{m})$ のポリプロピレン製不織布(空隙率78.6%)を二枚重ねて使用し、その間に参照極となるリチウム金属が対極及び作用極と重ならないように挿入されている。シート電極及びセパレータは、各々電解液を満たしたテフロン容器に入れ、減圧含浸を行った後にテストセルへ組み込んだ。使用した電解液は、 $2\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 、 $2\text{M LiPF}_6/\text{PC}$ 又は $2\text{M LiBF}_4/\text{PC}$ である。なお組み立て後は、大気中の 25°C 恒温室内で充放電サイクルを行った。

【0071】

充放電試験は、作用極が所定の電位($4.8\sim 5.05\text{V}$)(V vs Li^+/Li)となるまで、電流密度を $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ とした定電流で充電を行い、5分間休止した後に、同じ電流密度で 3.0V となるまで放電した。このような充放電サイクルを10回繰り返して行い、充放電カーブ及び容量を測定した。第1サイクル目及び第10サイクル目の容量を表2中に示す。

【0072】

本試験において充電電圧を4.80～5.05Vと変化させたのは、後述するように、ホウ素を含んだ黒鉛材料の充放電電位(V vs Li⁺/Li)が他のホウ素を含まない黒鉛材料の場合よりも貴だったからである。ホウ素を含まない黒鉛材料の場合は、通常の充電電圧を4.8Vに設定したが、ホウ素を含んだ黒鉛材料の充電電圧を4.8Vとすれば、第一サイクル目の充電時に全く容量が得られないまま終止電圧に達してしまうため、その後の放電容量も全く得られなくなる。そこで電解液が2M LiClO₄/PCの場合は、ホウ素含有黒鉛材料の充電電圧を4.9Vとした。更に実験が進行するに従って、ホウ素含有黒鉛材料の充放電電位は電解質のアニオン種にも影響され、凡そClO₄⁻<BF₄⁻<PF₆⁻の順に貴な電位であることが分かった。そこで前述と同様な理由により、電解液が2M LiPF₆/PC, 2M LiBF₄/PCの場合は、充電電圧を5.05Vとした。なお、ホウ素を含んだ黒鉛材料と通常のホウ素を含まない黒鉛材料との充放電サイクルの比較を行うために、通常の黒鉛材料であっても、充電電圧を5.0Vとした試験を一部の黒鉛材料について実施した。

【0073】

——電池の作製——

図2は本発明が適用された18650サイズ型の非水電解質二次電池(電池)の構造である。図2において1は正極のシート電極である。黒鉛材料、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性ディスパーション(三井デュポンフルオロケミカル30J)及びCMC(第一製薬(株)セロゲン4H)の2wt%水溶液を、重量比で96:3:1となるように混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して正極合剤スラリーを作製した。なお30J及びCMCの比率は固形分の割合である。厚さ20(μm)のアルミニウム箔2の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅54(mm)に裁断して正極のシート電極を作製した。

【0074】

塗布工程においては、単位面積当たりの黒鉛材料の重量が7.0mg/cm²となるように塗布し、圧延工程においては、圧延ロールの間隔を調節して当該シート電極の空隙率(正極合剤の空隙率)を制御した。このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、アルミニウム製の正極リード板3を集電体(ア

ルミニウム箔2)上に超音波溶接して取りつけた。

【 0 0 7 5 】

4は負極のシート電極で、平均粒子径が $8.5(\mu\text{m})$ に微粉碎されたマダガスカル産天然黒鉛粉末と結着剤のカルボキシメチルセルロースCMC(第一製薬(株)セロゲン4H)の2wt%水溶液を重量比で98:2の割合で混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して負極合剤スラリーを作製した。なおCMCの比率は固形分の割合である。厚さ $14(\mu\text{m})$ の圧延銅箔5の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56(mm)に裁断して負極のシート電極を作製した。このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リード板6を集電体上に抵抗溶接して取りつけた。

【 0 0 7 6 】

これら正極及び負極のシート電極を、7のポリプロピレン製不織布(厚さ $100(\mu\text{m})$ 、空隙率79%)を介して渦巻き状に巻回し、ステンレス製の負極ケース8内に挿入する。また負極リード板6は負極端子を兼ねた負極ケース8の円形底面の中心位置に抵抗溶接した。9はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間と同面積になるように穴が開いている。

【 0 0 7 7 】

以上の操作の後、電解液を注入する。用いた電解液は、炭酸エチレン(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)が体積比で1:2に混合されている混合溶媒に LiPF_6 が $2(\text{mol/L})$ となるように溶解されたものを用いた。

【 0 0 7 8 】

その後、正極リード板3を10のアルミニウム製封口板にレーザー溶接する。11はニッケル製の正極端子であり、アルミニウムラミネート箔12を介して封口板10と共に嵌合され、電池蓋要素が構成されている。アルミニウムラミネート箔12は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスが外部へ放出されるように取り付けられた安全弁である。最後に負極ケース8の開口部を、ポリプロピレン製の絶縁ガスケット13を介して前記蓋要素と共に嵌合し、電池の封口を行う。なお完成電池のサイズは18650型($18\phi\text{mm}\times 65\text{mm}$)である。

【 0 0 7 9 】

——電気二重層キャパシタの作製——

本発明の電池と対比するために、正・負極共に電位を変化させても電極から電解質への電荷の移動が起こらない分極性電極で構成されているため、繰り返し充放電回数が無限とされている電気二重層キャパシタを作製し、比較試験を行った。電気二重層キャパシタも前記(4)と同様に18650サイズ型セルとして作製した。その構造は図2と同様であるので、図2を用いて電気二重層キャパシタの構造を説明する。図2において1は正極板であり、活性炭YP-17(クラレケミカル(株)社製)、アセチレンブラックHS-100(デンカ(株)社製)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性デイスパーション(三井デュポンフルオロケミカル30J)及びCMC(第一製薬(株)セロゲン4H)の2wt%水溶液を、重量比で88:8:2:2となるように混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して正極合剤スラリーを作製した。なお30J及びCMCの比率は固形分の割合である。厚さ20(μm)のアルミニウム箔2の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56(mm)に裁断して正極のシート電極を作製した。

【0080】

塗布工程においては、単位面積当たりの活性炭の重量が $7.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、圧延工程においては、圧延ロールの間隔を調節して正極合剤の密度が0.40となるように制御した。このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、アルミニウム製の正極リード板3を集電体(アルミニウム箔2)上に超音波溶接して取りつけた。

【0081】

4は負極のシート電極で、正極の場合と全く同様な手順でスラリーを作製した。厚さ14(μm)の圧延銅箔5の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56(mm)に裁断して負極のシート電極を作製した。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リード板6を集電体上に抵抗溶接して取りつけた。

【0082】

なお電気二重層キャパシタの場合は、前述のように、正極及び負極のシート電極の幅が同じである。図2では正極の幅の方が負極のそれより短くなっているが

、当該構成は電池の場合のみである。

【0083】

これ以降の操作は電池の作製方法と全く同じであるので省略する。なお電解液として、プロピレンカーボネート溶媒に $(C_2H_5)_4NBF_4$ が 1 (mol/L) となるように溶解されたものを用いた。

【0084】

——電池の充放電試験——

得られた電池を 25℃ の恒温室内に設置し、以下に示す充放電試験を行った。まず正極の電極面積を基準として $0.1mA/cm^2$ となるように電流値を設定し、電池内に充填された正極の黒鉛材料の量に換算して 90mAh/g となるまで定電流で充電を行った。5 分間休止の後、同じ電流で端子間電圧が 2.8 (V) となるまで定電流で放電を行った。この充放電は活性化処理であり、充放電サイクルの回数には含まない。次の充放電サイクルを第一サイクル(初期サイクル)とし、充電電流を 1A、充電電圧を 4.9 (V)、充電時間を 10 分とした定電流/定電圧充電を行い、5 分間休止の後、電流を 0.5A、放電カットオフ電圧を 2.8 (V) とした定電流放電を行う充放電サイクルを 1000 回繰り返した。

【0085】

——電気二重層キャパシタの充放電試験——

得られた電気二重層キャパシタを 25℃ の恒温室内に設置し、以下に示す充放電試験を行った。まず正極の電極面積を基準として $0.1mA/cm^2$ となるように電流値を設定し、端子間電圧が 2.3 (V) となるまで定電流で充電を行い、5 分間休止の後、同じ電流で 0 (V) となるまで放電する充放電サイクルを 30 回繰り返した。この充放電は活性化処理であり、充放電サイクルの回数には含まない。次の充放電サイクルを第一サイクル(初期サイクル)とし、充電電流を 1A、充電電圧を 2.3 (V)、充電時間を 10 分とした定電流/定電圧充電を行い、5 分間休止の後、電流を 0.5A、放電カットオフ電圧を 0 (V) とした定電流放電を行う充放電サイクルを 1000 回繰り返した。

【0086】

<<実施例の結果と概要>>

——黒鉛材料のテストセルによる試験——

1サイクル目及び10サイクル目に得られた放電容量、及び10サイクルまでの放電容量維持率を表2中に示す。ここで容量維持率とは、10サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合(%)である。

【0087】

a) ホウ素を含まない黒鉛材料

充電電圧を4.8Vとし、電解液として2M LiClO_4/PC を使用した場合の、結晶化度の異なる種々の黒鉛材料の充放電サイクルをテストセルNo.1, 12, 13, 14において検討した。その初期放電容量を比較すると、d(002)が小さいほど、即ち黒鉛化度が高くなるほど大きくなった。テストセルNo.1, 13, 14の充放電カーブを図3, 4, 5に各々示す。これらのカーブには、充電及び放電過程とも平坦部が出現していた。またサイクルの進行と共に充電開始電圧が上昇し、放電開始電圧が低下して、放電容量が低下し続けた。

【0088】

テストセルNo.14, 18, 19において、充電電圧を4.8Vとし、黒鉛材料SFG-6の充放電特性に与える電解液の影響を検討した。各々の充放電カーブを図5, 6, 7に示す。電解液として2M LiPF_6/PC 又は2M LiBF_4/PC を使用した方が、2M LiClO_4/PC を用いるよりも充放電サイクルの進行に伴うカーブの変化が小さかった。ただし何れの電解液を用いた場合でも放電容量のサイクル劣化が大きく、実用的であるとは言えない。

【0089】

テストセルNo.20, 21, 22において、充電電圧を5.0Vとした場合の黒鉛材料のサイクル特性を、SFG-6を例に取り、各電解液毎に検討した。各々の充放電カーブを図8, 9, 10に示す。何れの電解液を用いた場合であっても、初期容量は充電電圧を4.8Vとした場合より高い値が得られた。しかし、10サイクル後の容量維持率は4.8Vの場合の方が高かった。

【0090】

以上で検討を行ってきたように、ホウ素を添加しないで最終的な熱処理を行った黒鉛材料を用いたテストセル(No.1, 12~14, 18~22)は、何れの電解液を用い

ても、10サイクルを行っただけで放電容量が大きく劣化した。10サイクル目の容量維持率が最も高かったのは、テストセルNo.19で、電解液として2M LiBF_4/PC を、黒鉛材料としてSFG-6を使用した場合であるが、高々84%程度である。また充電電圧を4.8Vとした場合に、第一サイクル目の放電容量が最も大きかったセルも、前記と同じ仕様のセルであったが、その値は約23mAh/gであった。

【0091】

b) 本発明に係るホウ素を含んだ黒鉛材料

テストセルNo.2～9において、充電電圧を4.9Vとし、電解液として2M LiClO_4/PC を使用した場合の、種々の割合でホウ素を含有する黒鉛材料のサイクル特性を検討し、黒鉛化前の炭素原料が同じでホウ素が含まれていない黒鉛材料の場合(テストセルNo.1)と比較した。ホウ素が含まれた黒鉛材料のサイクル特性は、テストセルNo.1と比較して容量維持率が極めて高かった。黒鉛化後のホウ素濃度が0.02重量%のテストセルNo.2は、テストセルNo.1と比較すれば容量維持率の向上が認められ、ホウ素添加の効果は十分に認められたものの、ホウ素含有量が低すぎたために他のテストセルNo.3～9と比較して容量維持率が低下した。テストセルNo.2及び3を比較して明らかなように、黒鉛化後のホウ素含有濃度は0.05重量%以上とした方が好ましいと言える。また黒鉛化後の含有ホウ素濃度と初期放電容量の関係に着目すると、ホウ素濃度が高くなるほど放電容量が大きくなる傾向が認められたものの、4.74重量%を境にして逆に減少傾向へ転じた。含有ホウ素濃度が高過ぎる場合は、前述のように、黒鉛化前に添加したホウ素化合物が炭化ホウ素(B_4C)として残存し、ホウ素が固溶した黒鉛材料の割合が減少するからであると考えられる。例えばテストセルNo.9は残留したホウ素の割合が12.6重量%であるが、他のテストセル(No.2～8)と比較して放電容量が著しく低下していた。以上の結果から、黒鉛化後の残留したホウ素の割合は、サンプルNo.8(テストセルNo.8)の11重量%が上限であり、この値以下とする方が好ましい。

【0092】

テストセルNo.10,11では、ホウ素を含む化合物の熱処理温度を低下させることにより、黒鉛化度を低下させたホウ素含有黒鉛材料の充放電挙動を検討した。ホウ素化合物を添加することで、1500℃という低い温度で熱処理した場合(サン

ルNo. 11)であってもd(002)が3.365(オングストローム)となり、2900℃で熱処理されたホウ素を含まない黒鉛材料の場合(サンプルNo. 1)よりも結晶性が向上した。更にサンプルNo. 11は充放電サイクルを行っても放電容量の低下(サイクル特性の劣化)が認められなかった。一方1200℃で熱処理されたサンプルNo. 10のd(002)に関しても、サンプルNo. 1の場合と比較して明らかなように、結晶性は同様に高いと判断できる。ただし、そのホウ素含有濃度が0.05重量%を超えているにも拘わらず、10サイクル後の放電容量は初期容量よりも低かった。この原因は、熱処理温度が低すぎたために、結晶の発達が不十分だったからである。サンプルNo. 10のd(002)は3.371(オングストローム)であり、サンプル11の値3.365(オングストローム)と比較して大きいことから明らかなである。以上の結果から、ホウ素が含まれた黒鉛材料のd(002)は3.365(オングストローム)以下であることが望ましいと言える。

【0093】

テストセルNo. 14, 15において、元々結晶性の高い黒鉛材料SFG-6にホウ素化合物を添加し、熱処理したことによる充放電特性の変化を検討した。以上の操作によりSFG-6のd(002)は減少し、ラマン分光法により算出されるR値は高くなった。従って2900℃の熱処理により、添加したホウ素がSFG-6に固溶したと考えられる。ホウ素が含まれた黒鉛材料サンプルNo. 14の初期放電容量及び10サイクル後の容量維持率は、元々の黒鉛材料SFG-6の場合よりも共に高く、黒鉛材料にホウ素を含有させた場合にもサイクル特性を大幅に改善できることが分かった。

【0094】

以上のようにホウ素が含有された黒鉛材料は、ホウ素が含まれていない黒鉛材料と比較して大きな放電容量が得られ、サイクル特性に極めて優れることが分かった。ホウ素の存在状態まで特定することはできないが、通常の黒鉛材料と比較した場合の差異は、ラマンスペクトルを測定することにより算出されるR値に良く現れている。同様なd(002)であってもラマンスペクトルのR値はホウ素が含まれた黒鉛材料の方が高く、そのような値はd(002)が3.365(オングストローム)以下の通常の黒鉛材料には認められなかった。R値は少なくともサンプルNo. 2が示した0.35以上であれば、本発明の効果は十分に得られる。

【0095】

電解液として2M LiClO₄/PCを、充電電圧を4.9Vとした場合における、ホウ素を含んだ黒鉛材料の代表的な充放電カーブを、サンプルNo.5(テストセルNo.5)の場合を例にとり、図11に示す。第一サイクルの充電カーブはホウ素を含まない通常の黒鉛材料の場合(図3～10)と同様な形態であるが、その後に得られる放電カーブには明確な平坦部が認められず、ヒステリシスが現れた。第二サイクル以降に得られた放電カーブにも平坦部は認められず、容量の増加に伴って電位が単調に減少する形態であった。このようにホウ素を含んだ黒鉛材料の充放電カーブは、通常のホウ素を含まない黒鉛材料の場合とは異なるため、従来の黒鉛材料の場合とは充放電反応機構が異なっている可能性も考えられる。

【0096】

このような現象は、異なる電解液を用いた場合にも認められた。テストセルNo.16,17では、テストセルNo.5の電解液を2M LiPF₆/PC又は 2M LiBF₄/PCとした場合の充放電特性について検討した。充放電カーブを図12,13に各々示す。両電解液の場合共に、初期充放電カーブには前述のようなヒステリシスが認められ、その後に続く放電カーブにも明確な平坦部は認められなかった。またテストセルNo.16,17は充電電圧を5.0V以上に設定したが、通常の黒鉛材料で観察された(テストセルNo.20～22)ような激しいサイクル特性の劣化は認められなかった。

【0097】

なお本実施例では、サンプルNo.5の黒鉛材料に対してのみ、電解液を2M LiPF₆/PC又は 2M LiBF₄/PCとした場合の結果を示したが、他のホウ素が含まれた黒鉛材料のサンプルNo.2～4,6～11及び15についても2種の電解液を使用して同じ試験を実施したところ、同様な傾向が認められたため、個別の結果に関するデータは省略した。

【0098】

テストセルの実験を通して、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料であって、その(002)面の面間隔d(002)が3.365(オングストローム)以下で、R値が0.35以上であれば、同様なd(002)である黒鉛材料と比較して放電容量が大きく、且つ充放電サイクルを繰り返しても放電容量の低下

が極めて小さいことが分かった。また以上のようにして得られた黒鉛材料の中でも、黒鉛に含まれるホウ素の割合が0.05～11重量%の範囲である場合には、大きな放電容量が確保されたまま10サイクル後の容量維持率が100%を超え、試験の範囲内ではサイクルの進行に伴う放電容量の劣化が認められなかった。

【0 0 9 9】

——電池及び電気二重層キャパシタの充放電試験——

サンプルNo.5の黒鉛を正極材料とし、正極合剤の空隙率を種々に変化させた正極シート電極を作製し、前述のような手順(実施例(4))に従って電池を作製した。なお正極合剤を構成する黒鉛材料及び結着剤の真密度は、マルチピクノメータ(湯浅アイオニクス社製)を用いて、ヘリウムガスによるガス置換法によりを測定し、正極合剤の空隙率を算出した。

【0 1 0 0】

正極合剤の空隙率と初期放電容量、1000サイクル後の放電容量、及び1000サイクル後の容量維持率を表3に示す。

【0 1 0 1】

【表3】

表3 正極合剤の空隙率と放電容量、及び容量維持率の関係

空隙率	初期容量 (mAh/g)	1000サイクル後の容量 (mAh/g)	1000サイクル後の維持率 (%)
0.08	133.4	83.4	62.5
0.1	131.5	95.1	72.4
0.15	129.8	109.2	84.1
0.2	128.0	115.9	90.6
0.25	126.2	119.4	94.6
0.3	123.9	120.5	97.2
0.35	121.5	119.5	98.4
0.4	118.7	118.4	99.7
0.45	115.6	115.6	99.9
0.5	112.1	112.0	99.9
0.55	108.1	108.0	99.9
0.6	103.5	103.4	99.9
0.65	98.0	97.9	99.9
0.7	91.6	91.5	99.9
0.75	84.6	84.5	99.9

【0 1 0 2】

また空隙率と初期放電容量、及び1000サイクル後の容量維持率との関係を図 1 4 に示す。容量維持率とは、1000サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合(%)である。

【 0 1 0 3 】

図 1 4 で示されたように、空隙率を増加させるほど電池容量は低下するが、逆に1000サイクル後の容量維持率は向上し、空隙率が0.45以上であれば何れの電池も約100%であった。代表的な充放電カーブとして、正極合剤の空隙率を0.5に設定した電池の初期放電カーブを図15に示す。なお本仕様の電池は1000サイクルまでの容量維持率が約100%であり、1000サイクルまでの放電カーブは殆ど初期放電カーブに重なっていることを確認した。正極合剤の空隙率が他の仕様である電池も、放電カーブの形態は殆ど同様であった。1000サイクル後の放電容量維持率が90%以上、放電容量が100(mAh)以上の特性を同時に満足するためには、空隙率を0.2~0.6に設定しなければならないことがわかった。

【 0 1 0 4 】

比較を行った電気二重層キャパシタの初期放電容量は35.2(mAh)、1000サイクル後の放電容量は35.1(mAh)、1000サイクル後の容量維持率は99.9%であった。また初期放電カーブを図 1 5 に示す。なお電気二重層キャパシタは1000サイクルまでの容量維持率が約100%であり、1000サイクルまでの放電カーブは殆ど初期放電カーブに重なっていることを確認した。

【 0 1 0 5 】

電気二重層キャパシタの1000サイクルまでの容量維持率は極めて高いものの、得られた放電容量は前記電池と比較して小さかった。図 1 5 の放電カーブから算出される電力量は、実施例電池の場合が0.45(Wh)、電気二重層キャパシタの場合が0.041(Wh)であり、そのエネルギー密度を比較すれば、実施例電池は電気二重層キャパシタの10倍以上である。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明では黒鉛材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備え

た非水電解質二次電池において、前記正極がホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料からなるので、ホウ酸が含まれていない電池に比べて大きな放電容量が得られると共に極めて優れたサイクル特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に使用されたテストセルの断面図を示す。

【図 2】

本発明が適用された非水電解質二次電池の断面図である。

【図 3】

テストセル N o. 1 の充放電カーブを示す図である。

【図 4】

テストセル N o. 1 3 の充放電カーブを示す図である。

【図 5】

テストセル N o. 1 4 の充放電カーブを示す図である。

【図 6】

テストセル N o. 1 8 の充放電カーブを示す図である。

【図 7】

テストセル N o. 1 9 の充放電カーブを示す図である。

【図 8】

テストセル N o. 2 0 の充放電カーブを示す図である。

【図 9】

テストセル N o. 2 1 の充放電カーブを示す図である。

【図 1 0】

テストセル N o. 2 2 の充放電カーブを示す図である。

【図 1 1】

テストセル N o. 5 の充放電カーブを示す図である。

【図 1 2】

テストセル N o. 1 6 の充放電カーブを示す図である。

【図 1 3】

テストセル No. 17 の充放電カーブを示す図である。

【図 1 4】

正極合剤の空隙率と電池容量との関係を示す図である。

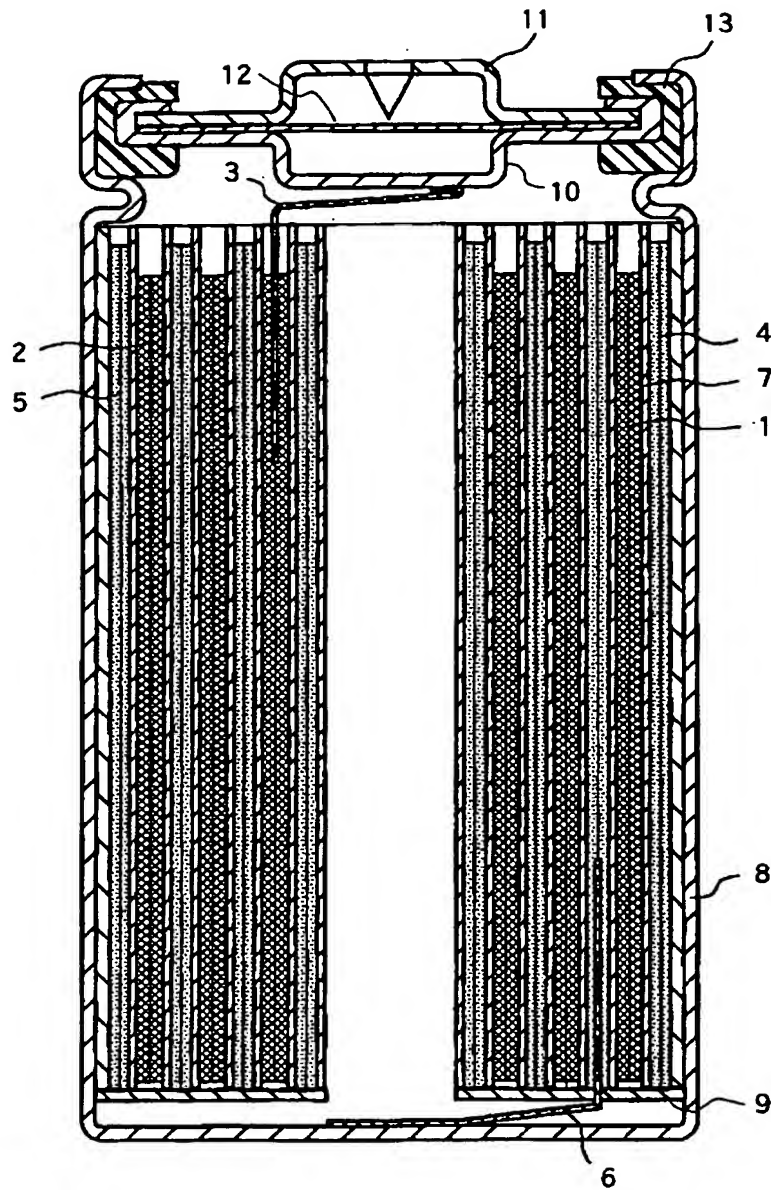
【図 1 5】

本発明の電池と電気二重層キャパシタの放電カーブを示す図である。

【符号の説明】

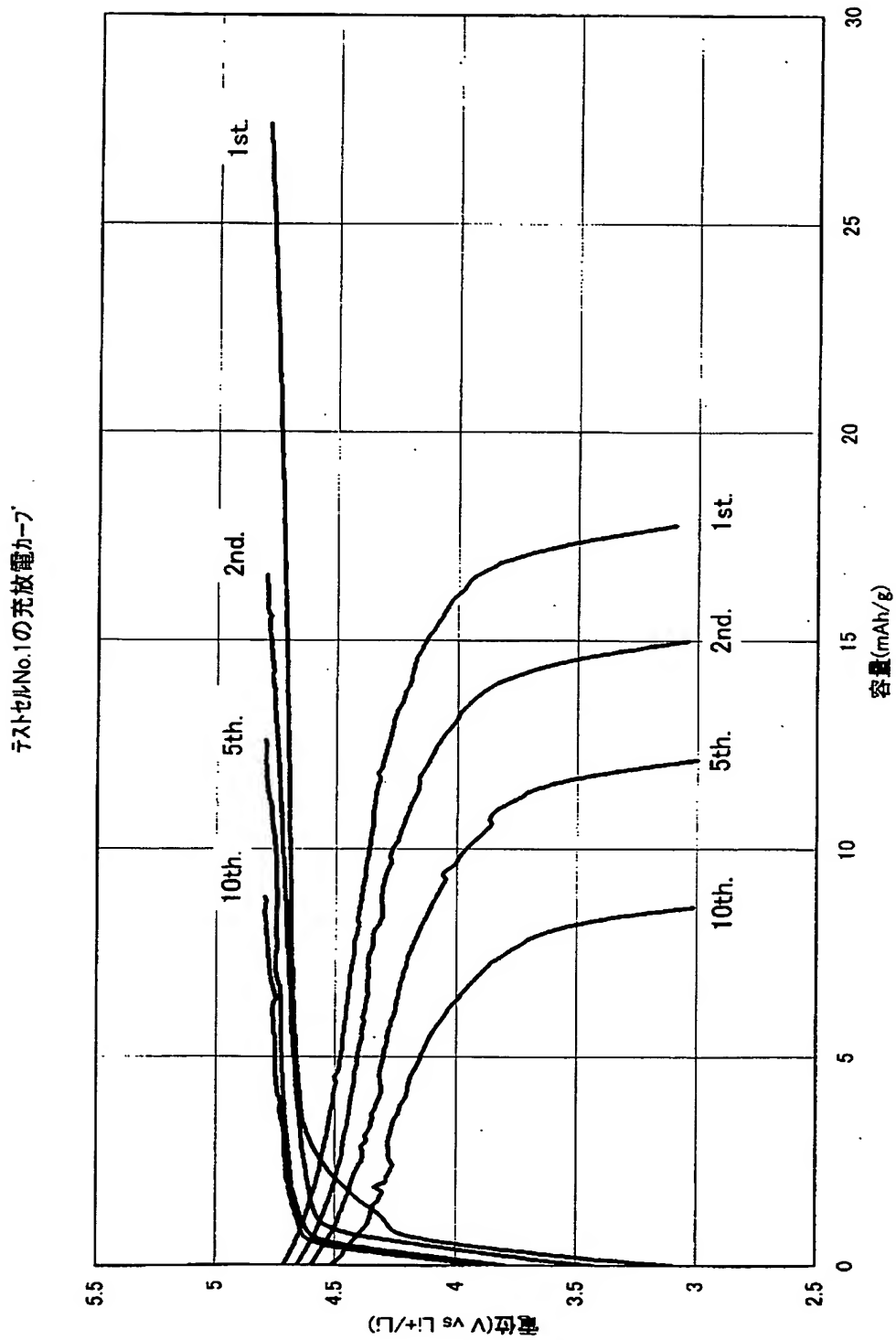
- 1 正極シート電極
- 3 正極リード板
- 4 負極シート電極
- 6 負極リード板
- 7 不織布
- 8 電池ケース

【図 2】



BEST AVAILABLE COPY

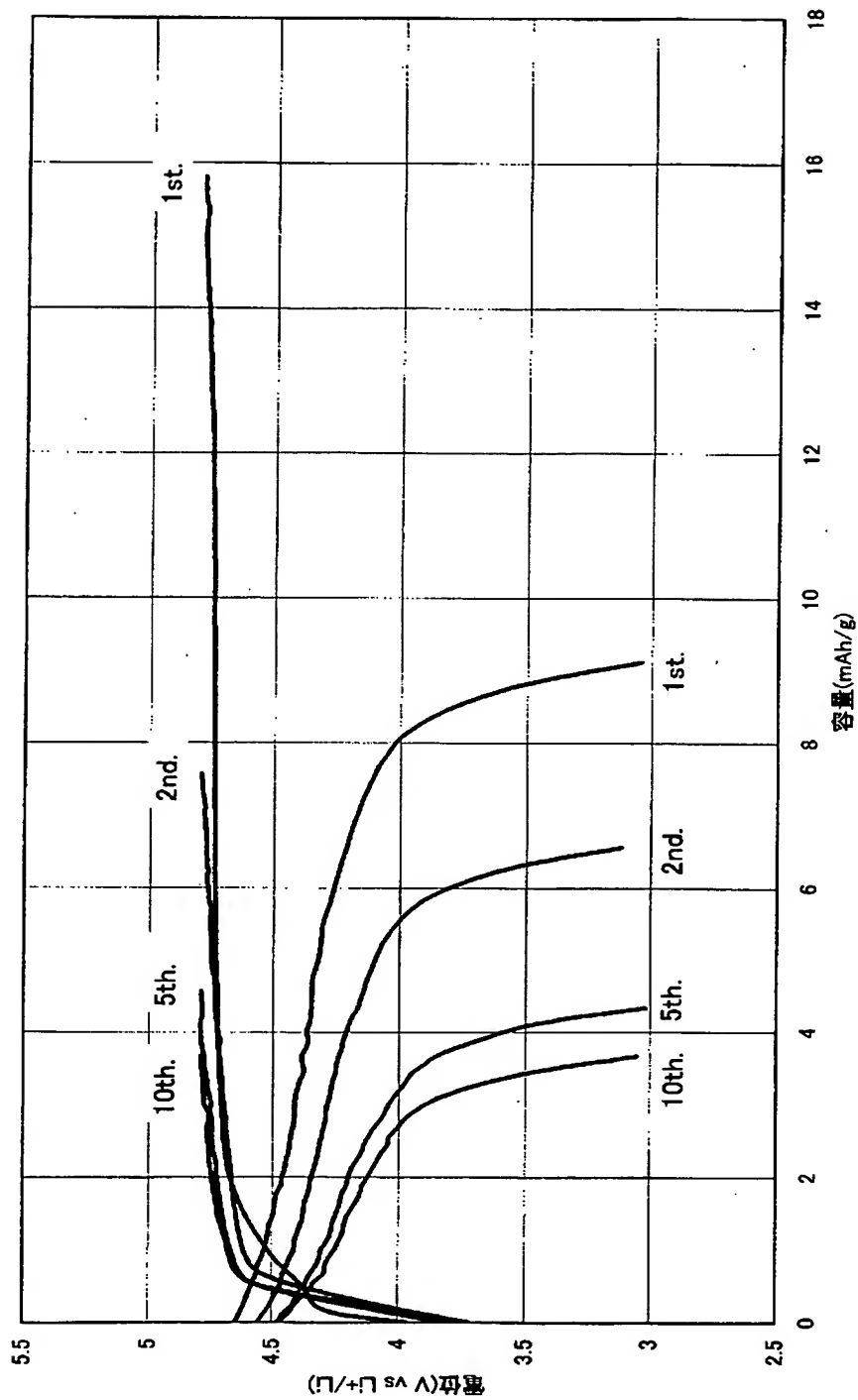
【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】

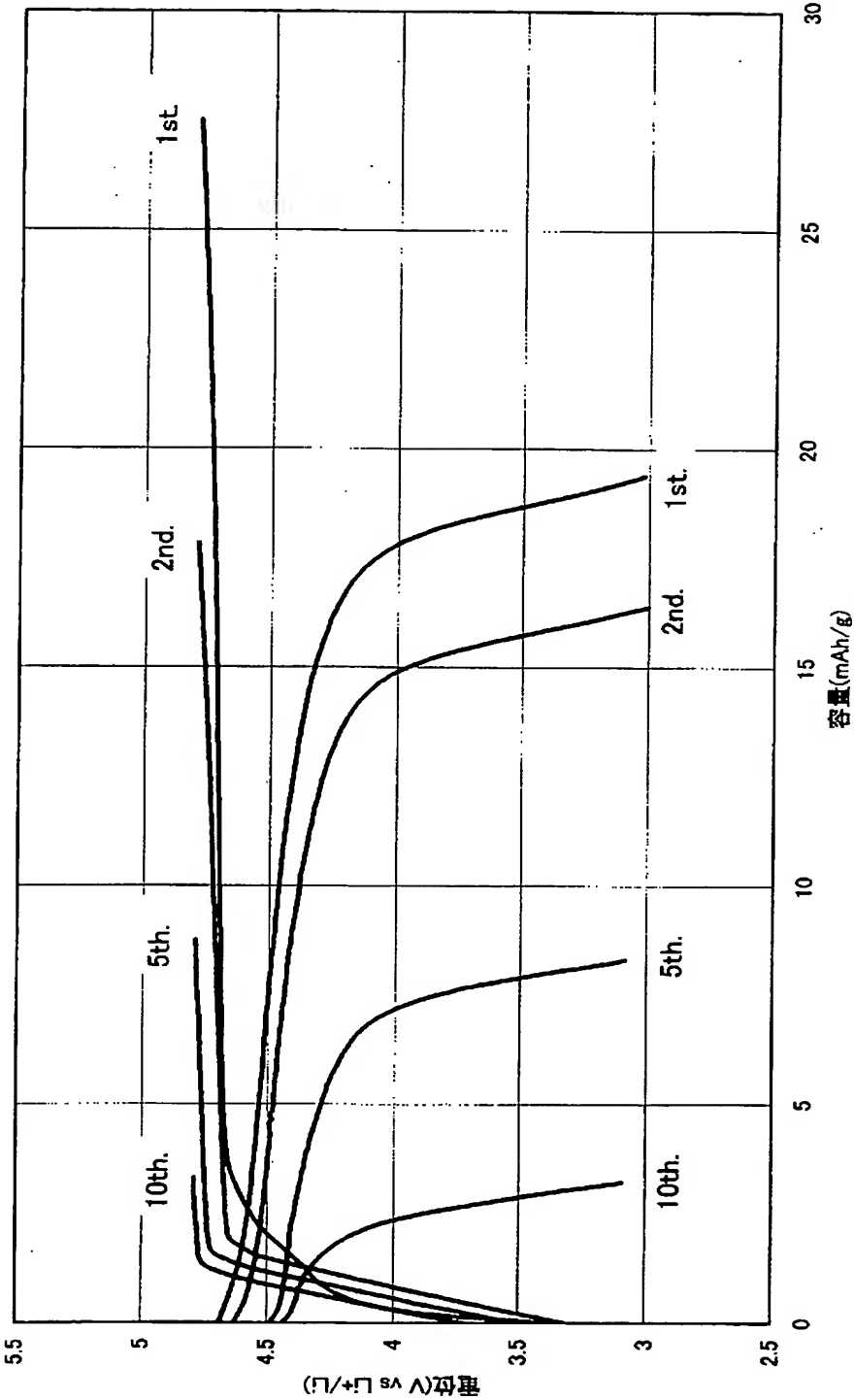
テストセルNo.13の充放電カーブ



BEST AVAILABLE COPY

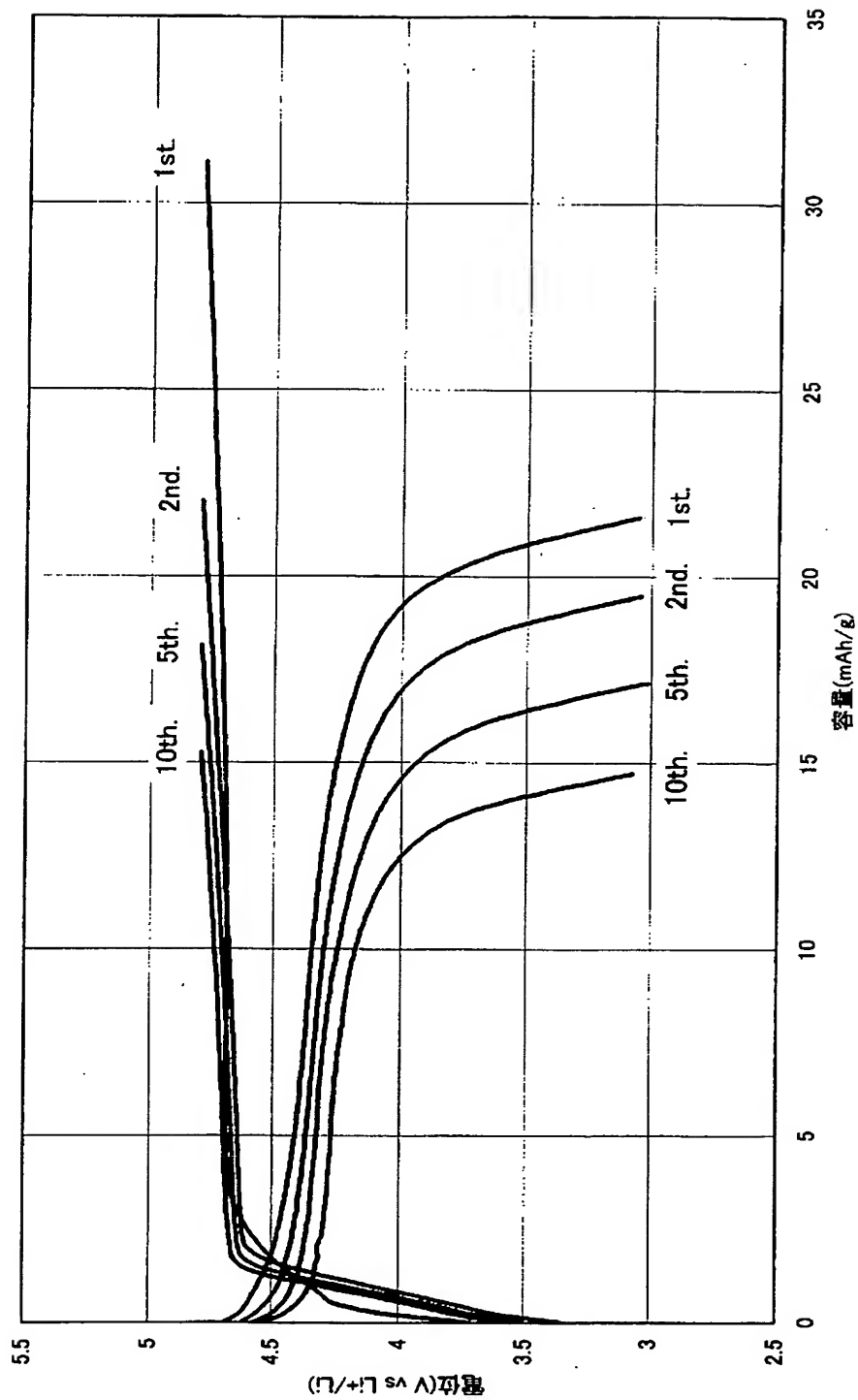
【図 5】

テストセルNo. 14の充放電カーブ



【図6】

テストセルNo.18の充放電カーブ

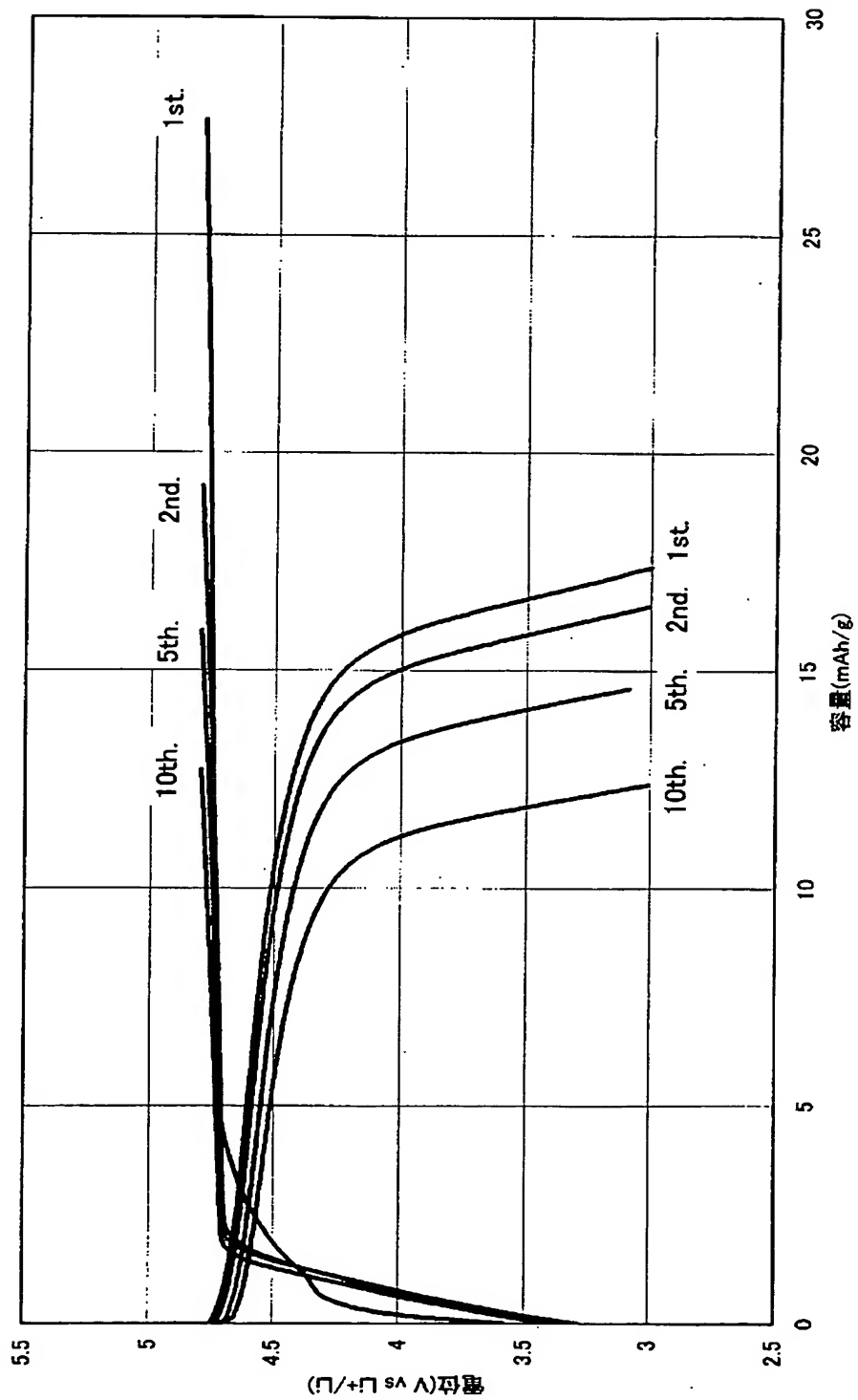


BEST AVAILABLE COPY

出証特2006-3030796

【図 7】

テストセルNo. 19の充放電カーブ

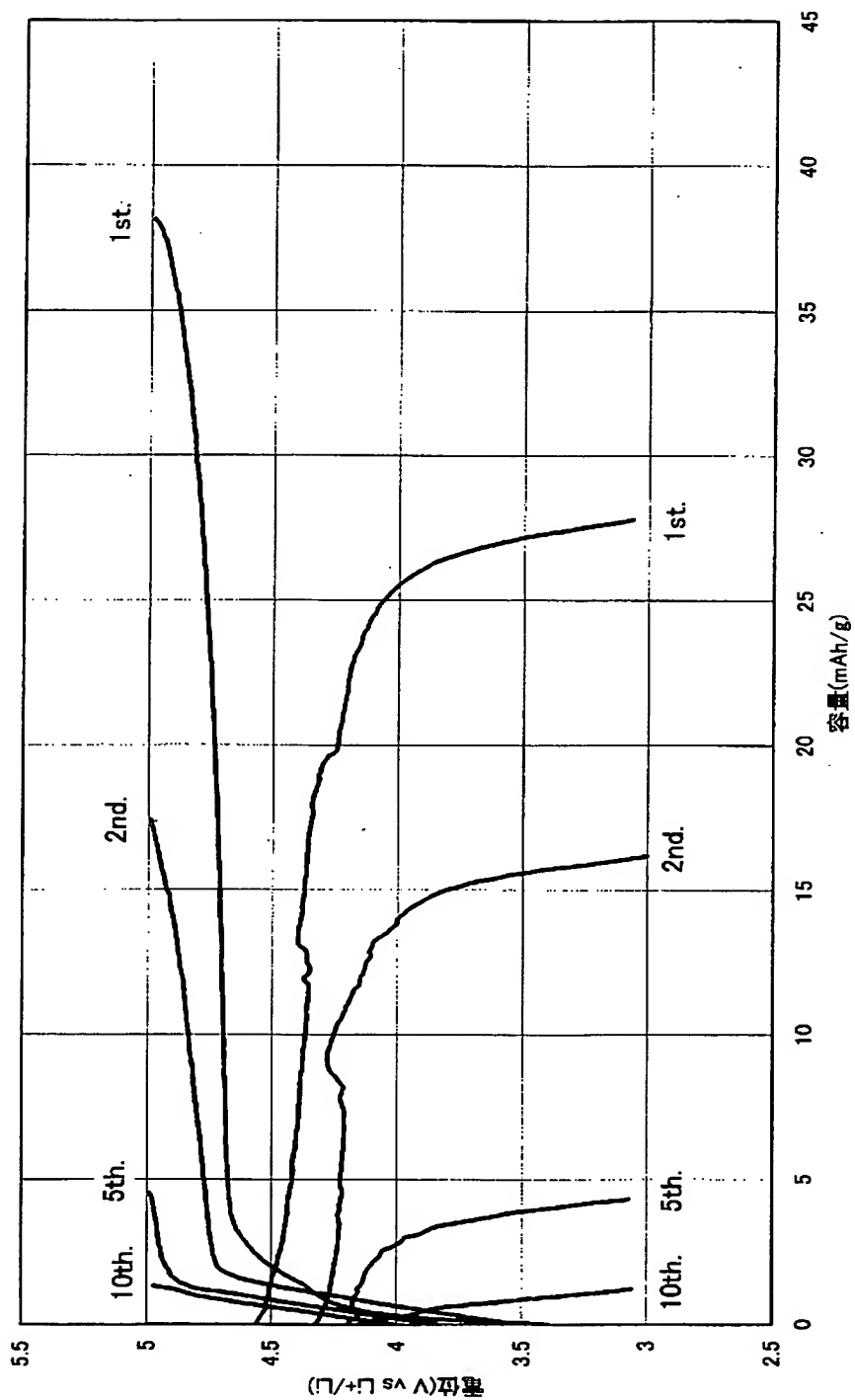


BEST AVAILABLE COPY

出証特 2006-3030796

【図 8】

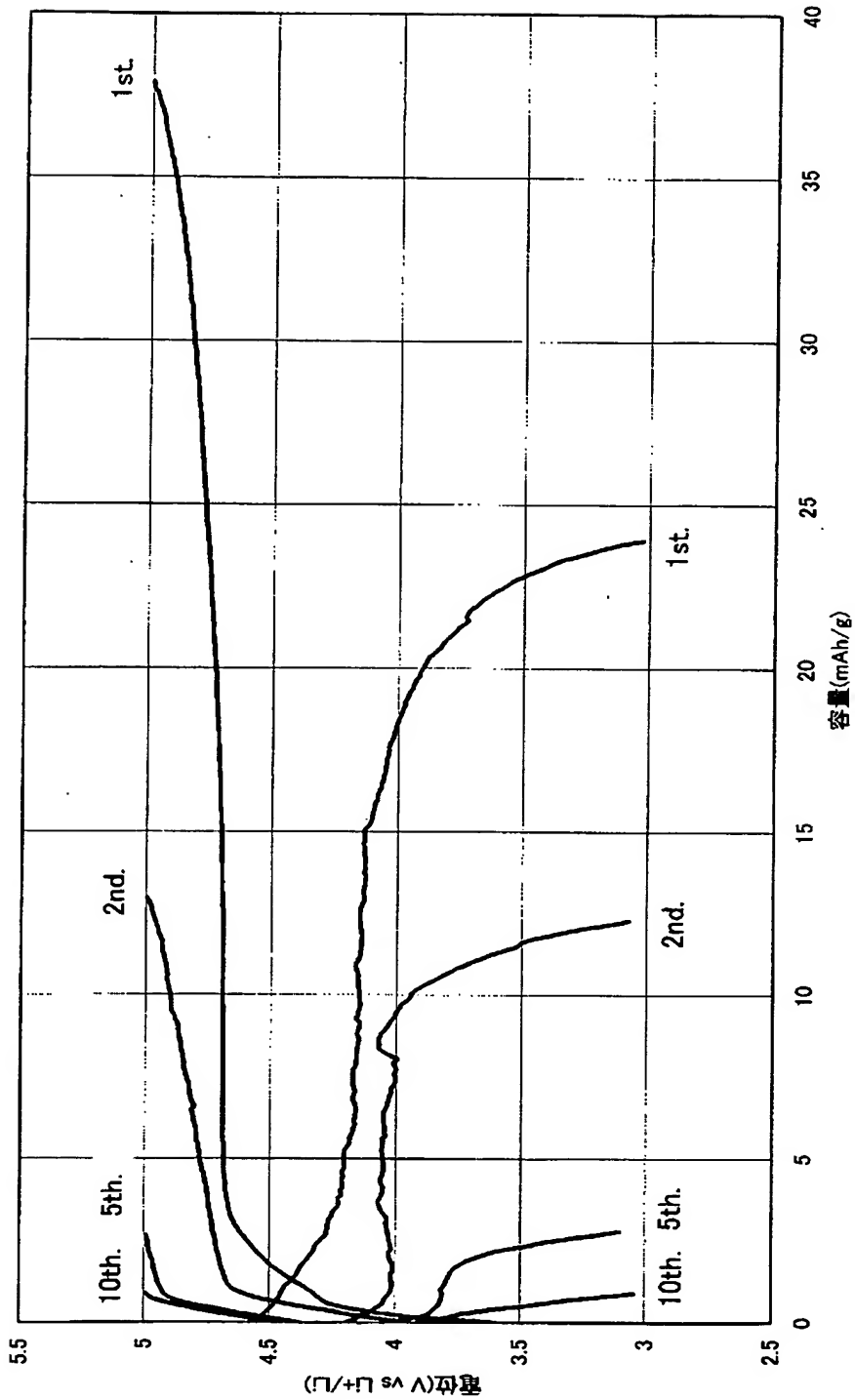
テストセルNo.20の充放電カーブ



BEST AVAILABLE COPY

【図 9】

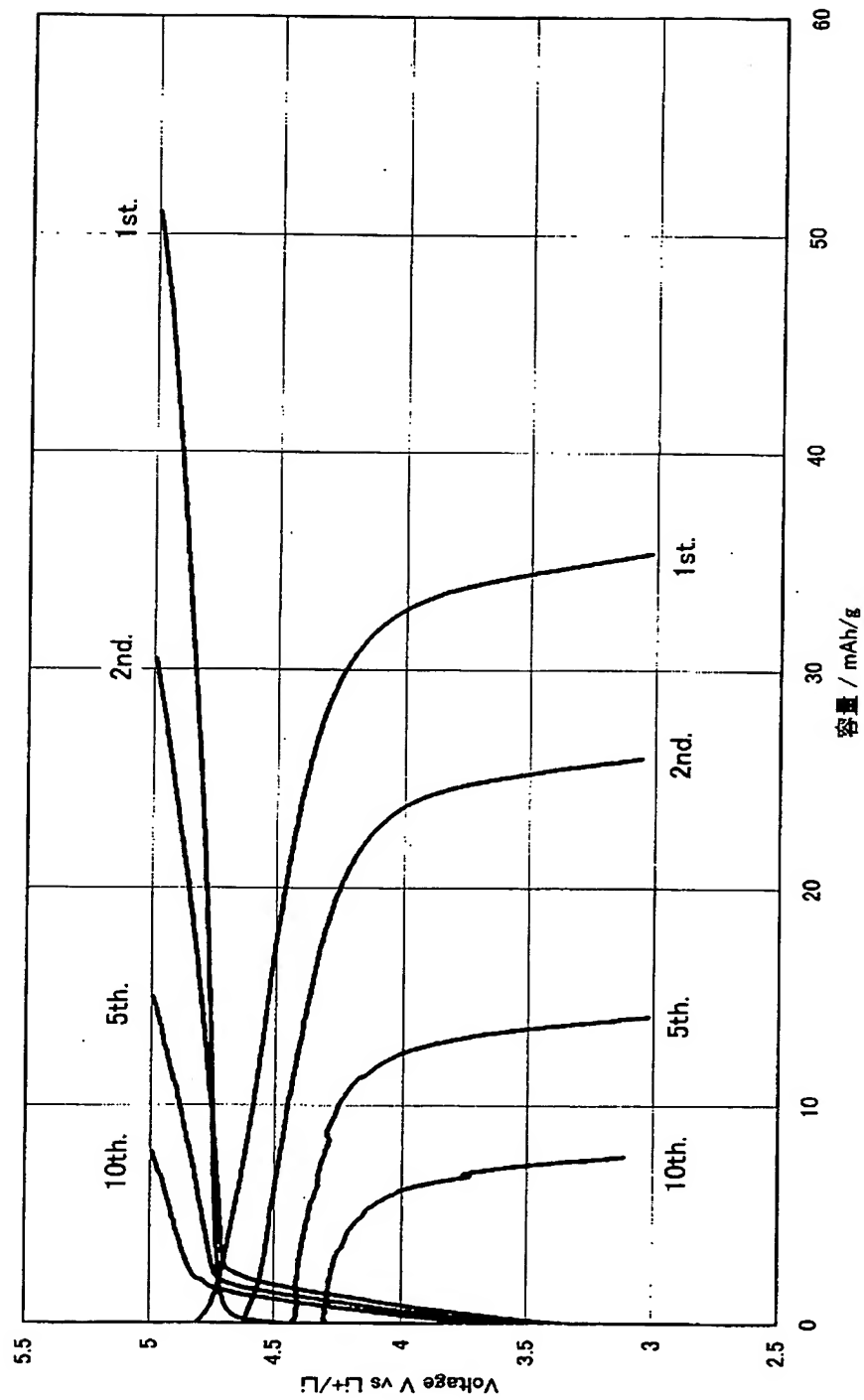
テストセルNo.21の充放電カーブ



BEST AVAILABLE COPY

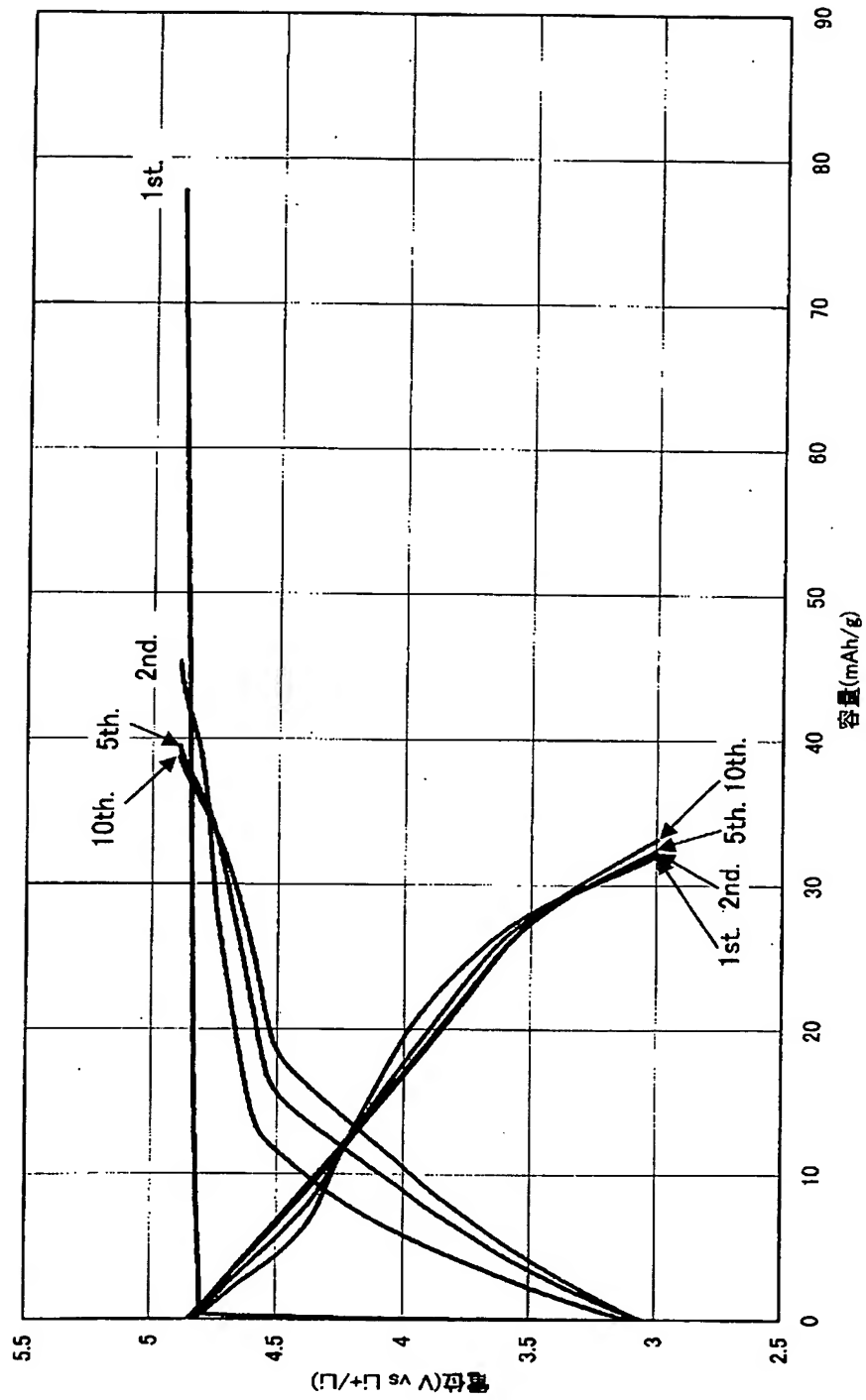
【図 10】

テストセルNo.22の充放電カーブ



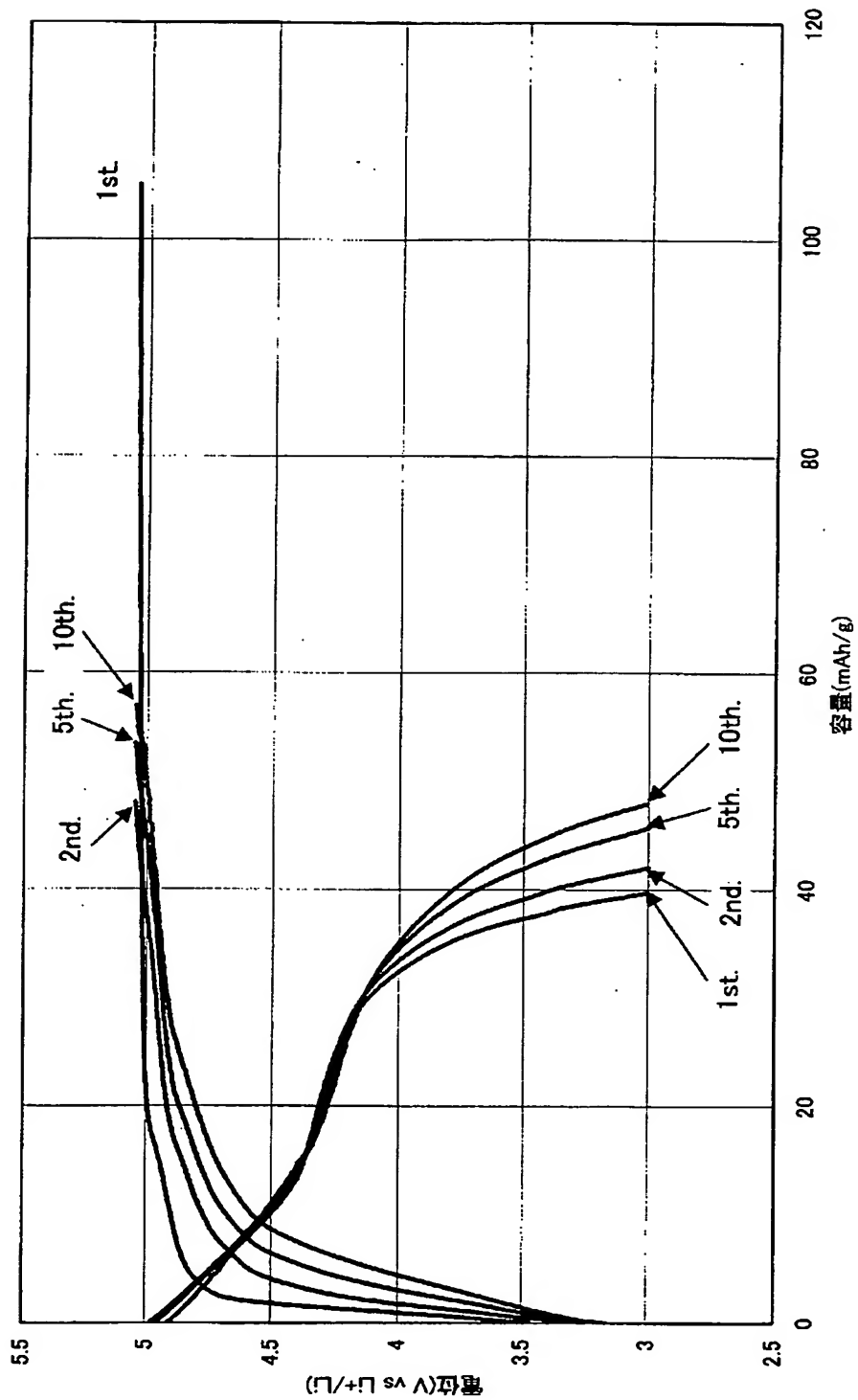
【図 11】

テストセルNo.5の充放電カーブ



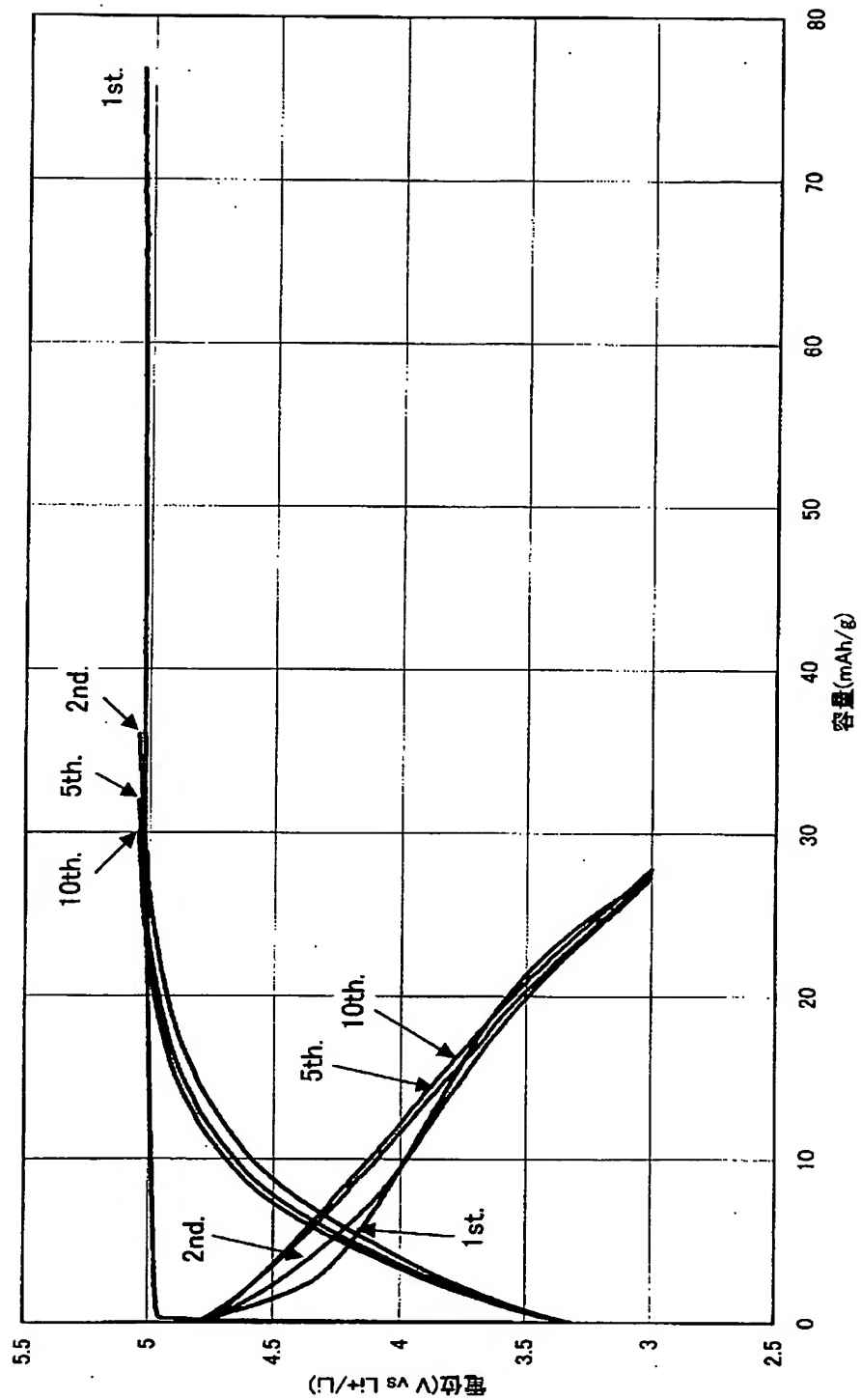
【図 12】

テストセルNo.16の充放電カーブ

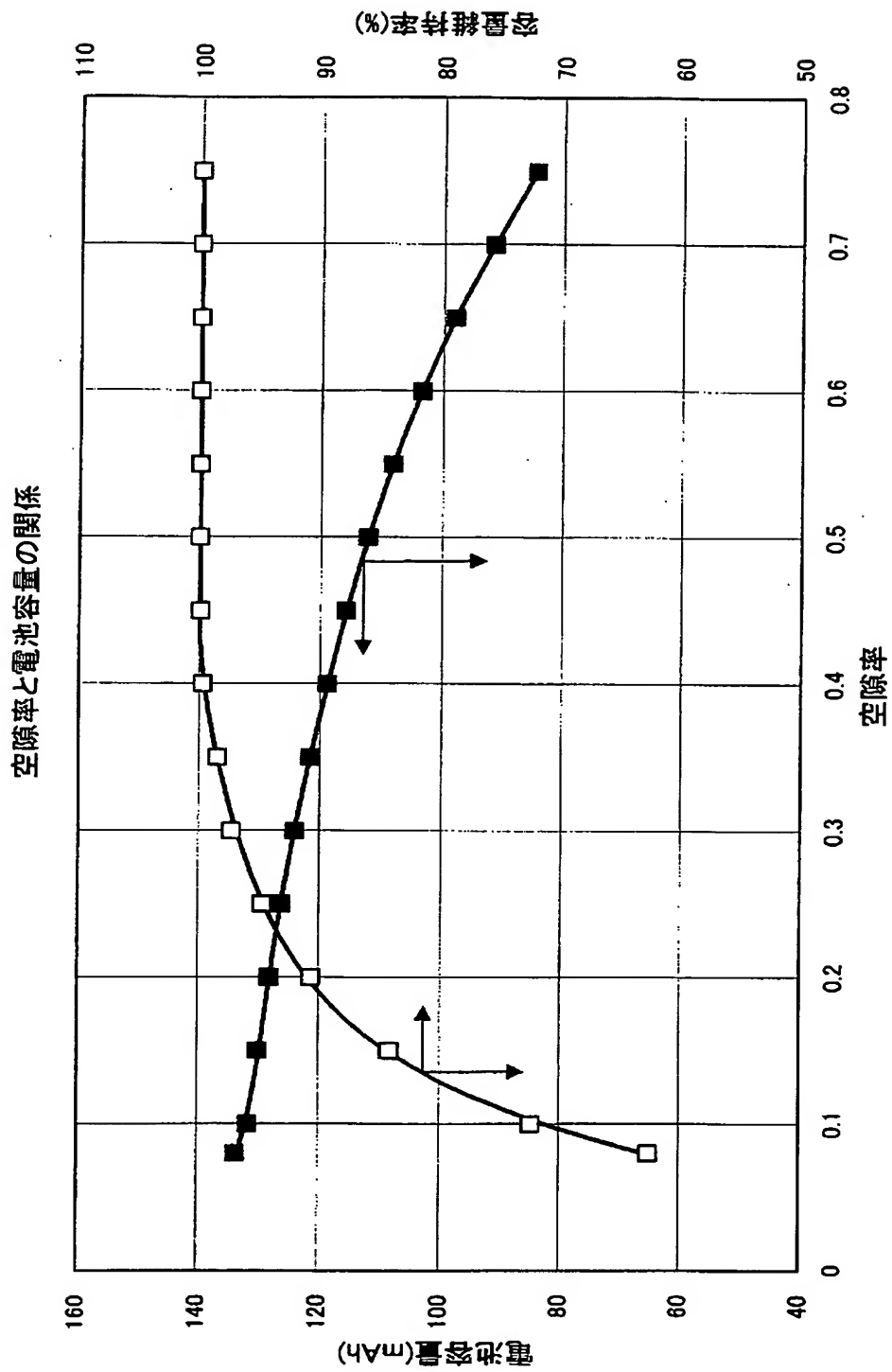


【図 13】

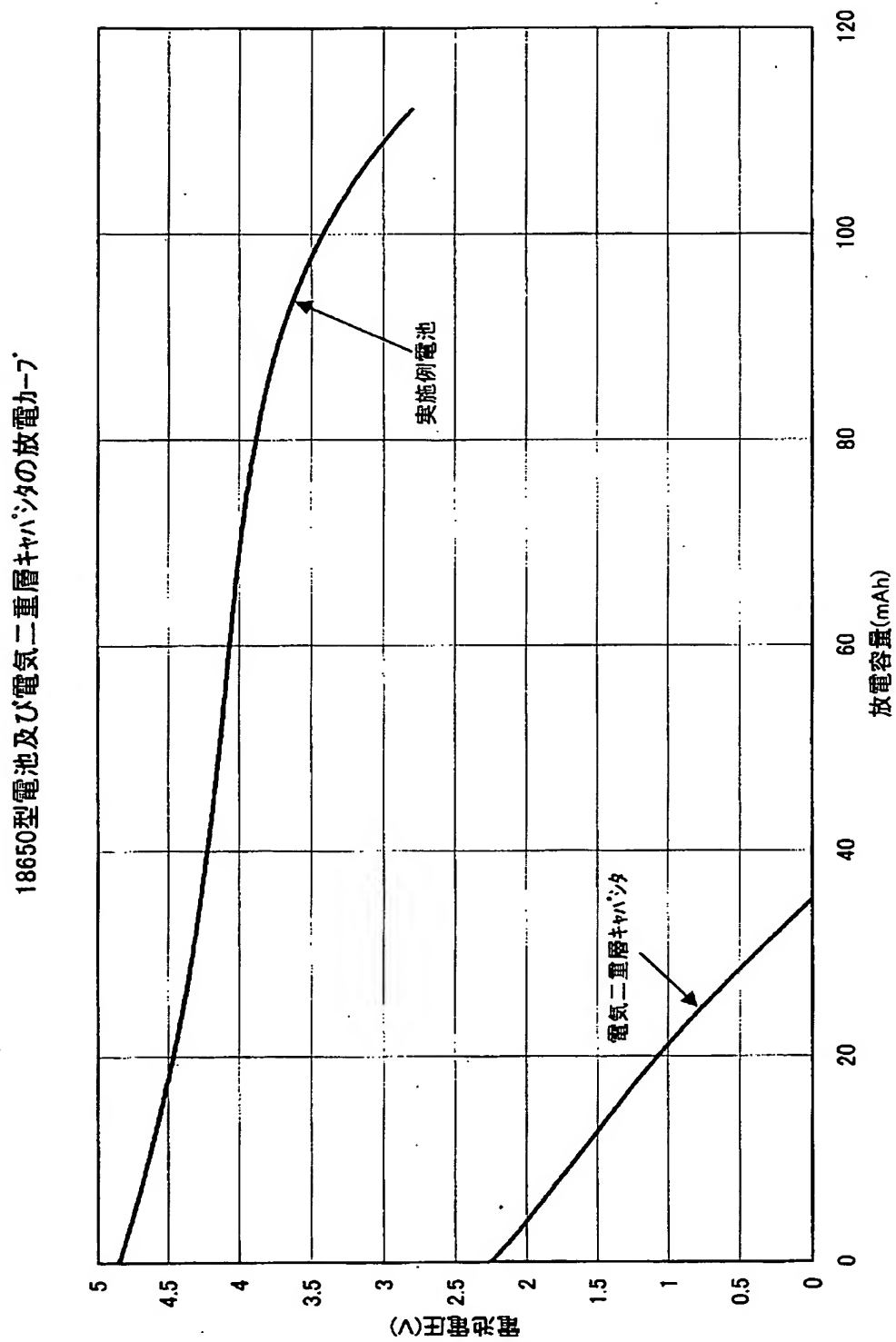
テストセルNo.17の充放電カーブ



【図 14】



【図 15】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量が大きく且つサイクル特性に極めて優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極がホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【選択図】 図 1 1



特願 2001-1'45587

出願人履歴情報

識別番号

[000237721]

1. 変更年月日 2001年 1月16日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区新橋5丁目36番11号
氏 名 エフ・ディー・ケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月13日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区新橋5丁目36番11号
氏 名 FDK株式会社